E 1446

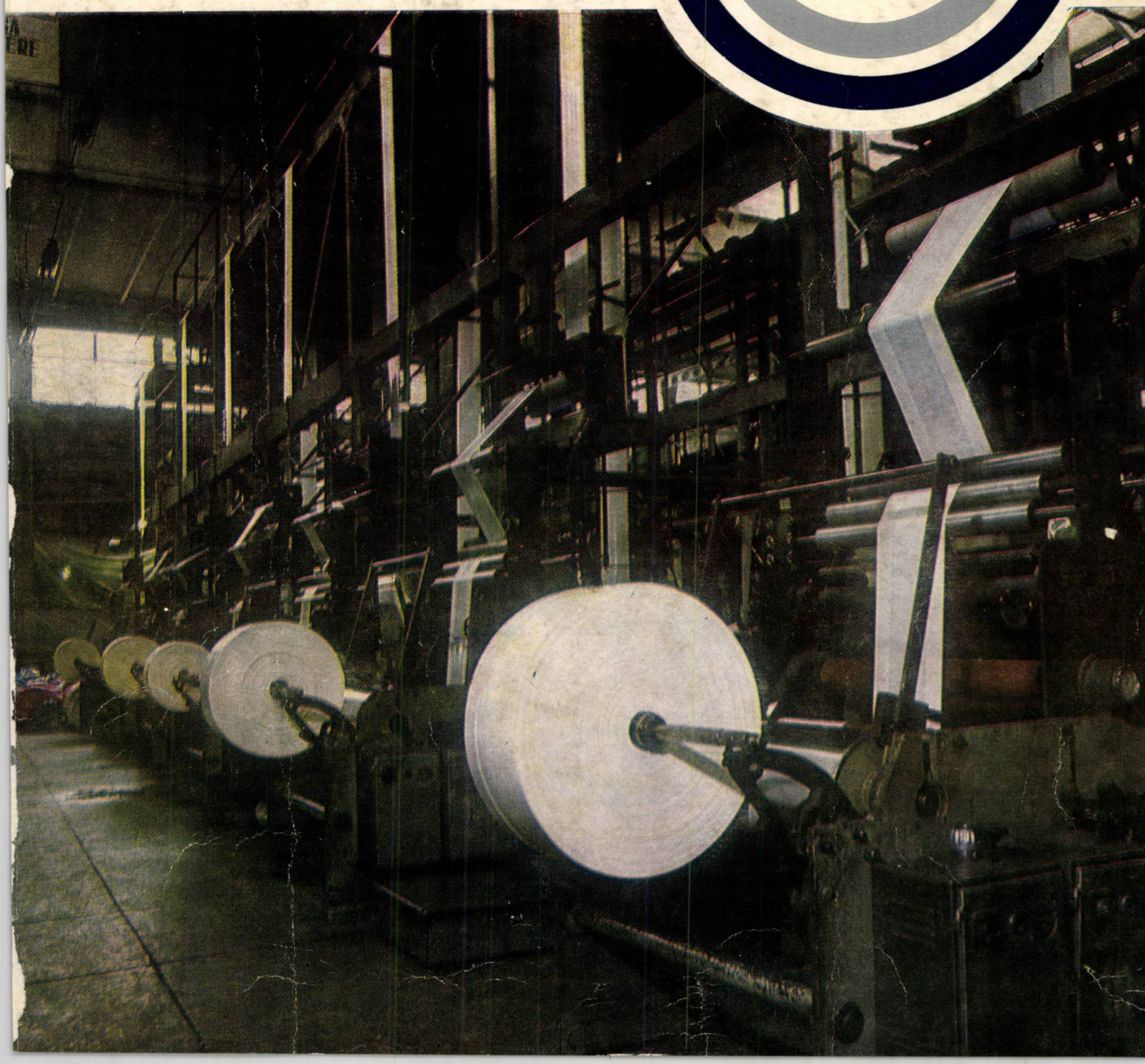
revista de chimie

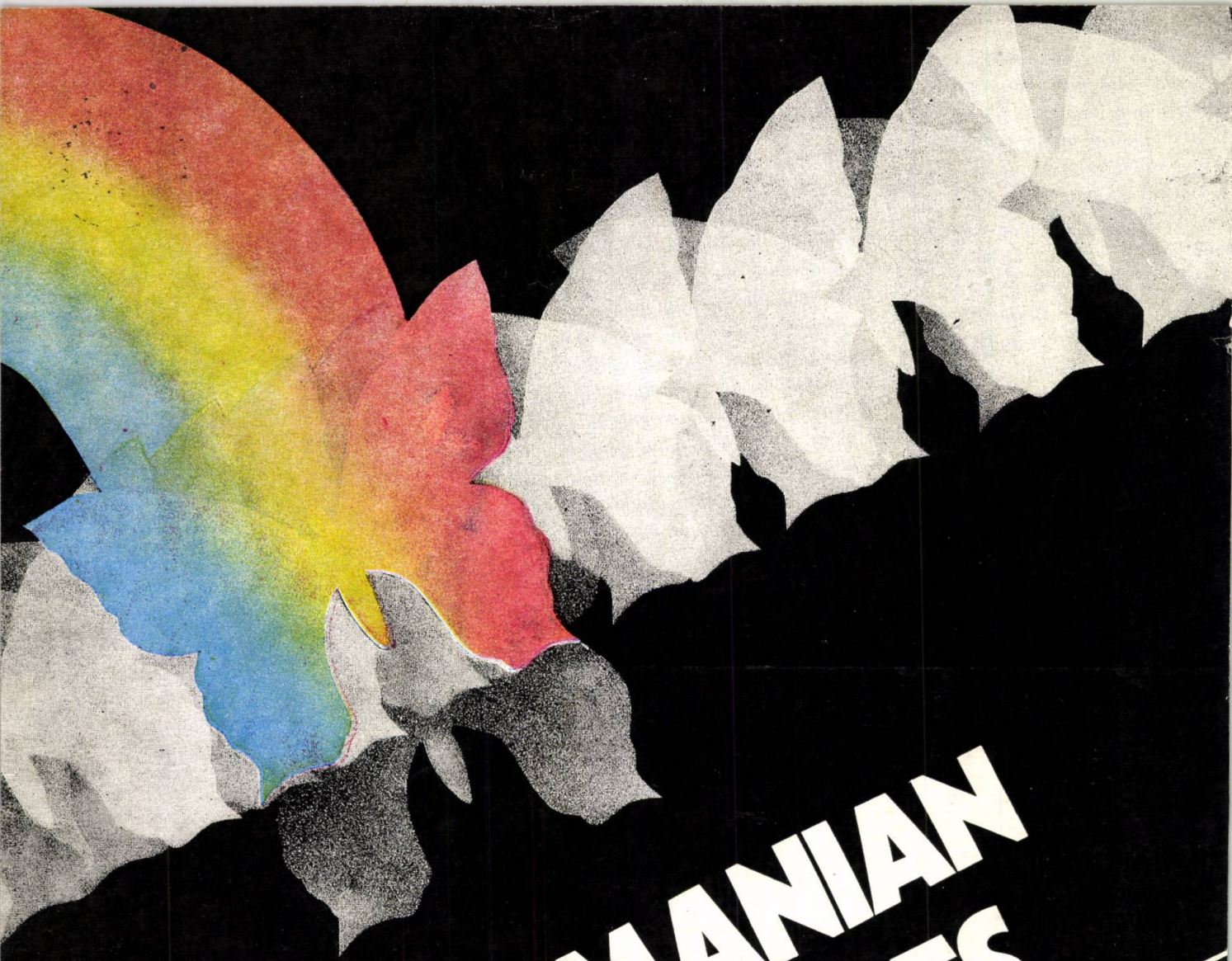
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

REFERÁLVA

Ianuarie 1982
vol. 33 pag. 1—104
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (1) 1—104 (1982)

1





ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

revista de chimie

materiale plastice

CONSILIUL DE CONDUCERE
AL
REVISTEI DE CHIMIE
ȘI
MATERIALE PLASTICE

PREȘEDINTE: Maria Ionescu

VICEPREȘEDINȚI: Sever Șerban
Gavril Musca

C. Andrei; Fl. Badea; L. Badea; Al. Balaban; Silvia Bittman; Al. Boabă; Felicia Cornea; D. Cornilescu; G. Deixner; I. Diaconescu; J. Dimitriu; M. Dimonie; Viorica Dobrescu; D. Goidea; M. Gheorghiu; I. Haiduc; V. Ioniță; V. V. Jinescu; C. Luca; Gh. Manolescu; S. Matache; A. Măgureanu; R. Mihail; V. Momanu; E. Niculescu-Mizil; D. Nicolaescu; V. Poltoratchi; N. Popovici; I. Racu; I. Ruță; Ș. Saidac; D. Săndulescu; Cr. Simionescu; Felicia Stoenescu; A. Teodoru; M. Vass; Rodica Vîlcu; R. Vîlceanu; T. Volintiru; P. Zugrăvescu.

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

ianuarie 1982
vol. 33 pag. 1—104
Chem. Abstr.
RCBUAU 33 (1) 1—104 (1982)

1

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERŞCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

GH. CARANFIL
Ascensiunea chimiei româneşti 9

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI şi GH. IVĂNUŞ
Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe aluminosilicaţi sintetici. III. Cracarea unor hidrocarburi pure şi amestecuri binare de hidrocarburi pe mordenit de mangan modificat cu Sb_2O_3 11

O. BUTUFEI, I. GAVĂT, I. DEACONESCU, C. PASCU şi M. STOICESCU
Polimeri catalizatori 15

S. MOGA-GHEORGHE, N. BĂRBULESCU, E. BRAD, A. SÎNTĂMARIAN, C. OPREA, A. AVRAMESCU şi M. PETCU
Insecticide N-metilcarbamice 19

P. ONU, C. LUCA, N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA şi I. HÎNCU
Posibilităţi de valorificare a produsului lichid rezultat de la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc. II. Compoziţia produsului lichid 27

M. LECA şi A. LECA
Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor. II. Caracterizarea aditivilor 31

V. PAMFIL
Calculul şi simularea coloanelor de distilare cu ajutorul unui minicalculator 37

S. TĂNĂSESCU şi D. I. MARCHIDAN
Pile galvanice cu electrolit solid. II. Studiul termodinamic al unor oxizi de uraniu nestoichiometrici la temperaturi ridicate 41

I.I. PANOVICI, L. COSTACHE şi C. MANOLIU
Studiul acidităţii sitelor Y cationizate parţial cu metale rare. II. Determinarea diferitelor tipuri de aciditate 46

A. CĂLUŞARU, N. TUDORACHE şi F. BĂRBUCEANU
Determinarea stărilor de valenţă ale vanadiului rezultate prin oxidare în săruri de vanadiu trivalent. I. Acetilacetonatul de vanadiu 50

L. M. URSEA, O. MAIOR şi G. E. BAIULESCU
Studiul spectrofotometric al reacţiei U(VI) cu sarea de sodiu a acidului dipiridildiazocromotropic 54

E. LUDOŞAN şi CR. CIMPOERU
Comportarea şi combaterea coroziunii unor materiale metalice în amestecuri de polietilenglicol—alcooli etoxilaţi 57

V. SENCEANU
Un algoritm îmbunătăţit pentru elaborarea statistică a normelor de muncă în activităţile de inginerie tehnologică şi de proiectare 64

V. V. JINESCU
Gruparea critică la pierderea stabilităţii învelişurilor 70

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

C. SILVESTRU şi I. HAIDUC
Combinaţiile coordinative şi organometalice în terapia cancerului 81

● Cronică 18, 36, 45, 49, 56, 69 ● Noutăţi pe meridiane 89 ● Documentare 96 ● Brevete 40, 80 ● ● Recenzii 17, 26, 30, 63, 88 ●

COPERTA: Întreprinderea de prelucrare materiale plastice — Buzău. Aspect interior.

CONTENTS

GH. CARANFIL
Development of Romanian Chemistry 9

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUȘ
Investigation of Olefine Catalytic Synthesis on Synthetic Aluminosilicates. III. Cracking of Pure Hydrocarbons and Hydrocarbon Binary Mixtures on Manganese Mordenite Modified with Sb_2O_3 11

O. BUTUFEI, I. GAVĂT, I. DEACONESCU, C. PASCU, M. STOICESCU
Polymeic Catalysts 15

S. MOGA-GHEORGHE, N. BĂRBULESCU, E. BRAD, A. SÎNTĂMARIAN, C. OPREA, A. AVRAMESCU, M. PETCU
N—Methyl Carbamic Insecticides 19

P. ONU, C. LUCA, N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA, I. HÎNCU
Possibilities to Turn to Good Account the Liquid Product Obtained by Thermal Decomposition of Scrap Rubbers. II. Composition of Liquid Product 27

M. LECA, A. LECA
Drag Reduction of Liquid Flow by means of Additives. II. Characterization of Additives 31

V. PAMFIL
Computation and Simulation of Distillation Columns by means of a Minicomputer 37

S. TĂNĂSESCU, D.I. MARCHIDAN
Galvanic Cells with Solid Electropyte. II. Thermodynamic Study of some Non-Stoichiometric Uranium Oxides at High Temperatures 41

I. I. PANOVICI, L. COSTACHE, C. MANOLIU
Study on Acidity of Y Molecular Sieves Partially Cationized with Rare Metals 46

A. CĂLUȘARU, N. TUDORACHE, F. BĂRBUCEANU
Determination of the Valence States of the Vanadium Resulted by Oxydation in Trivalent Vanadium solution. I. Vanadium Acetylacetonate 50

L. M. URSEA, O. MAIOR, G. E. BAIULESCU
Spectrophotometric Study of U(VI) Reaction with the Sodium Salt of Dipyridyl-Diazo-Chromotropic Acid 54

E. LUDOȘAN, CR. CIMPOERU
Corrosion Behaviour and Control of Metallic Materials in Polyethylene Glycol — Ethoxylated Alcohol Mixtures 57

V. SENCEANU
An Improved Algorithm for Statistical Elaboration of Labour Standards in Engineering and Designing Activities 64

V.V. JINESCU
Critical Grouping at Coatings Stability Losing 70

SCIENTIFIC NEWS

C. SILVESTRU, I. HAIDUC
Coordination and Organometallic Compounds in Cancer Therapy 81

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Plastics Processing Entreprise — Buzău. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

Г. КАРАНФИЛ
Развитие румынской химии 9

ГР. ПОП Г. МУСКА, ЕК. ПОП, П. ТОМИ, Г. ИВЭНУШ
Исследования в области каталитического синтеза олефинов на синтетических алюминосиликатах. III. Крекинг некоторых индивидуальных углеводородов и бинарных смесей углеводородов на мордените марганца, модифицированном Sb_2O_3 11

О. БУТУФЕЙ, И. ГАВЭТ, И. ДЕАКОНЕСКУ, К. ПАСКУ, М. СТОЙЧЕСКУ
Полимеры катализаторы 15

С. МОГА-ГЕОРГЕ, Н. БЭРБУЛЕСКУ, Е. БРАД, А. СЫНТЭМЭРЬЯН, К. ОПРЯ. А. АВРАМЕСКУ, М. ПЕТКУ
N-метил-карбамовые инсектициды. 19

П. ОНУ, К. ЛУКА, Н. БЫЛБЭ, В. АБАБИ, А. ПОПА, И. ХЫНКУ
Вклад в изучение возможностей использования жидкого продукта, образующегося при термическом разложении резиновых отходов. II. Состав жидкого продукта 27

М. ЛЕКА, А. ЛЕКА
Уменьшение потерь давления при течении жидкостей с помощью аддитивов. II. Характеристика аддитивов 31

В. ПАМФИЛ
Расчет и симулирование дистилляционных колонн с помощью миникалькулятора 37

С. ТЭНЭСЕСКУ, Д. И. МАРКИДАН
Гальваничекие элементы с твердым электролитом. II. Термодинамический расчет некоторых урановых окисей, нестехиометрических при повышеных температурах 41

И. И. ПАНОВИЧ, Л. КОСТАКЕ, К. МАНОЛИУ
Изучение активности сит, частично катионизированных редкими металлами. II. Определение различных типов кислотности. 46

А. КЭЛУШАРУ, Н. ТУДОРАКЕ, Ф. БЭРБУЧАНУ
Определение валентных состояний ванадия, возникающих при окислении в солях трехвалентного ванадия. I. Ацетилацетонат ванадия 50

Л. М. УРСЯ, О. МАЙОР, Г. Е. БАЮЛЕСКУ
Спектрофотометрическое изучение реакции U(VI) с натриевой солью дипиридил-диазохромотропной кислоты. 54

Е. ЛУДОШАН, КР. ЧИМПОЕРУ
Поведение и борьба с коррозией некоторых металлических материалов в смесях полиэтиленгликоль-этоксилированные спирты 57

В. СЕНЧАНУ
Усовершенствованный альгорифм для статистической разработки трудовых норм в области технологической инженерии и проектирования 64

В.В. ЖИНЕСКУ
Критическая группировка при потери устойчивости оболочек 70

НАУЧНЫЕ НОВОСТИ

К. СИЛЬВЕСТРУ, И. ХАЙДУК
Координационные и металлогранические соединения в терапии рака 81

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România
ОБЛОЖКА: Предприятие для переработки пластических масс — Бузэу. Внутренний вид.

INHALT

GH. CARANFIL
Aufschwung der rumänischen Chemie 9

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUȘ
Forschungen im Bereich der katalytischen Synthese der Olefine auf synthetischen Aluminiumsilikaten. III. Kracken reiner Kohlenwasserstoffe und binärer Kohlenwasserstoffgemische auf mit Sb_2O_3 modifiziertem Manganmordenit 11

O. BUTUFEI, I. GAVĂT, I. DEACONESCU, C. PASCU, M STOICESCU
Polymere als Katalysatoren 15

S. MOGA-GHEORGHE, N. BĂRBULESCU, E. BRAD, A. SÎNTĂMĂRIAN, C. OPREA, A. AVRAMESCU, M. PETCU
N-Methylkarbamische Insektizide 19

P. ONU, C. LUCA. N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA, I. HÎNCU
Verwertungsmöglichkeiten des bei der thermischen Zersetzung von Gummiabfällen entstandenen flüssigen Produkts. II. Zusammensetzung des flüssigen Produkts 27

M. LECA, A. LECA
Verminderung der Druckverluste in Flüssigkeitsströmungen durch Additive. II. Kennzeichnung der Additive 31

V. PAMFIL
Berechnung und Simulation der Destillierkolonnen mit Hilfe eines Minirechners 37

S. TĂNĂSESCU, D. I. MARCHIDAN
Galvanische Elemente mit festem Elektrolyt. II. Thermodynamisches Studium nichtstoechiometrischer Uranoxyde bei hohen Temperaturen 41

I. I. PANOVICI, L. COSTACHE, C. MANOLIU
Untersuchung der Azidität der partiell mit Seltenmetallen kationisierten Y Molekularsiebe. II. Bestimmung der verschiedenen Typen von Azidität 46

A. CĂLUȘARU, N. TUDORACHE, F. BĂRBUCEANU
Bestimmung der durch Oxydation von Vanadium (III)-Salzen entstandenen Wertigkeitsstufen des Vanadiums. I. Vanadium Azetylazetonat 50

L. M. URSEA, O. MAIOR, G. E. BAIULESCU
Spektrophotometrisches Studium der Reaktion des U(VI) mit dem Natriumsalz der Dipyridin-Diazochromotrop-Säure 54

E. LUDOȘAN, CR. CIMPOERU
Korrosionsverhalten und -bekämpfung bei metallischen Werkstoffen in Polyäthylenglykol-Äthoxialkoholgemischen 57

V. SENCEANU
Verbesserter Algorithmus zur statistischen Ausarbeitung der Arbeitsnormen der Engineerings- und Entwurfstätigkeiten 64

V.V. JINESCU
Kritische Gruppierung bei dem Stabilitätsverlust der Beschichtungen 70

AKTUELLES AUS WISSENSCHAFT

C. SILVESTRU, I. HAIDUC
Koordinations- und metallorganische Verbindungen in der Krebstherapie 81

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R–77131 Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România
COVER: Betrieb für Verarbeitung der Plastmasse – Buzău. Innenansicht.

SOMMAIRE

GH. CARANFIL
Ascension de la chimie roumaine 9

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUȘ
Recherches au domaine de la synthèse catalytique des olefines sur les silicates d'aluminium synthétiques. III. Craquage de quelques hydrocarbures pures et mélanges binaires de hydrocarbures sur mordénite de manganèse modifié à Sb_2O_3 11

O. BUTUFEI, I. GAVĂT, I. DEACONESCU, C. PASCU, M. STOICESCU
Polymères catalyseurs 15

S. MOGA-GHEORGHE, N. BĂRBULESCU, E. BRAD, A. SÎNTĂMARIAN, C, OPREA, A. AVRAMESCU, M. PETCU
Insecticides N-méthyle-carbamiques 19

P. ONU, C. LUCA, N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA, I. HÎNCU
Contributions à la conaissance des possibilités de valorisation du produit liquide résulté de la décomposition thermique des déchets de caoutchouc. II. Composition du produit liquide 27

M. LECA, A. LECA
Réduction des pertes de pression à l'écoulement des liquides à l'aide des additifs. II. Caractérisation des additifs 31

V. PAMFIL
Calcul et simulation des colonnes de distillation à l'aide d'un minicalculateur 37

S. TĂNĂSESCU, D.I MARCHIDAN
Files galvaniques à électrolyte solide. II. Etude thermodinamique de quelques oxydes d'uranium nonstoechiométriques aux températures élevées 41

I. I. PANOVICI, L. COSTACHE C. MANOLIU
Etude de l'activité des tamis Y cationisés partiellement avec des métaux rares. II. Détermination de différents types d'acidité 46

A. CĂLUȘARU, N. TUDORACHE, F. BĂRBUCEANU
Détermination des états de valence du vanadium résultés par oxydation en sels de vanadium trivalent. I. Acétylacétonate de vanadium 50

L. M. URSEA, O. MAIOR, G.E. BAIULESCU
Etude spectrophotométrique de la réaction U(VI) avec le sel de sodium de l'acide dipyridil-diazochromothropique 54

E. LUDOȘAN, CR. CIMPOERU
Comportement et lutte de la corrosion de quelques matériaux métalliques en mélanges de polyéthylèneglicol-alcools éthoxylés 57

V. SENCEANU
Un meilleur algorithme pour l'élaboration statistique des normes de travail dans les activités de génie technologique et de projection 64

V.V. JINESCU
Groupement critique à la perte de la stabilité des couches 70

ACTUALITE SCIENTIFIQUE

C. SILVESTRU, I. HAIDUC
Combinaisons coordinatives et organo-métalliques dans la thérapie du cancer 81

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202. România
LA COUVERTURE: L'entreprise d'usinage des matières plastiques – Buzău. Aspect intérieur

TOVARĂȘEI ELENA CEAUȘESCU

i-au fost înmînate Diploma de membru titular al Academiei Europene de Științe, Arte și Litere și membru al Comitetului de Onoare al Academiei, precum și Insigna de aur a Academiei

Tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu prim viceprim-ministru al Guvernului Republicii Socialiste România, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, i-au fost înmînate la 24 decembrie 1981, în cadrul unei ceremonii, Diploma de membru titular al Academiei Europene de Științe, Arte și Litere și membru al Comitetului de Onoare al Academiei, precum și Insigna de aur a Academiei.

Însemnele acestui prestigios forum științific și cultural european au fost înmînate de profesor Raymond Daudel, președintele Academiei Europene de Științe, Arte și Litere.

Alegerea tovarășei Elena Ceaușescu — eminent om de știință, savant de renume mondial — ca membru titular al acestei reputate academii reprezintă expresia considerației profunde pentru contribuția sa remarcabilă la noile cuceriri ale științei și tehnicii, puse în slujba păcii, progresului și civilizației popoarelor.

La ceremonie au fost prezenți tovarășii Ion Ursu, prim-vicepreședinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, Gheorghe Mihoc, președintele Academiei Republicii Socialiste România, Șerban Țițeica vicepreședinte al Academiei Republicii Socialiste România, Maria Ionescu, director general al Institutului Central de Chimie, George Ciucu, secretar al Academiei Republicii Socialiste România, Tache Voicu, rectorul Institutului Politehnic București, Ion Popescu Iovițu, rectorul Universității din București.

Înmînînd tovarășei Elena Ceaușescu Diploma de membru titular al Academiei și al forului ei suprem,

Urmare în pag. 7

Constituirea Comitetului național român
„Oamenii de știință și pacea"

Tovarășa Elena Ceaușescu a fost aleasă președinte al comitetului și Biroului Executiv al comitetului

În prezența tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, la 29 decembrie 1981 s-a desfășurat, la București, adunarea de constituire a Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea", la care au luat parte reprezentanți de seamă ai vieții științifice din întreaga țară — academicieni, conducători de institute de cercetare, proiectare și inginerie tehnologică, cadre didactice din învățământul superior, cercetători, specialiști din unități productive —, oameni de cultură și artă.

Expresie a deplinei adeziuni a oamenilor de știință din patria noastră la înalta concepție a secretarului general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu, asupra problemelor păcii și securității, destinderii și cooperării în Europa și în întreaga lume, făuririi unei lumi mai drepte și mai bune, fără arme și fără războaie, constituirea noului organism se înscrie în amplul și entuziastul răspuns al poporului român la strălucitele inițiative de pace ale conducătorului iubit al partidului și statului nostru. Crearea comitetului, conturată cu prilejul Simpozionului internațional „Oamenii de știință și pacea", desfășurat în Capitala României, sub înaltul patronaj al tovarășului Nicolae Ceaușescu, la începutul lunii septembrie 1981, evidențiază hotărîrea savanților din țara noastră, a tuturor celor ce-și desfășoară activitatea în domeniul cercetării științifice și dezvoltării tehnologice

Urmare în pag. 6

Continuare din pag. 5

de a conlucra activ cu oamenii de știință din celelalte țări în lupta pentru progres, pentru dezarmare, pentru apărarea dreptului fundamental al tuturor națiunilor la existență, pace și libertate.

Comitetul este format din reprezentanți ai oamenilor de știință din țara noastră, aleși în cadrul adunărilor desfășurate în institutele centrale de cercetare și academiile de profil, în instituțiile de învățămînt superior, în uniuni și asociații. El are menirea de a acționa, în spiritul poziției principiale a României, pentru soluționarea marilor probleme ale lumii contemporane, al strălucitelor inițiative de pace și dezarmare ale tovarășului Nicolae Ceaușescu, aducîndu-și contribuția, în cadrul puternicului front mondial al savanților, la adoptarea unor măsuri viabile pentru oprirea cursei înarmărilor și trecerea la dezarmarea generală, în primul rînd la dezarmarea nucleară, pentru edificarea unei lumi a păcii, dreptății și egalității între popoare.

În cursul adunării și-au găsit o elocventă expresie sentimentele de adîncă prețuire față de prodigioasa activitate depusă de tovarășa Elena Ceaușescu pe plan politic, științific, social, față de contribuția sa de inestimabilă valoare la dezvoltarea științei românești contemporane, la întărirea cooperării internaționale dintre oamenii de știință.

Comitetul național român „Oamenii de știință și pacea" a ales, în unanimitate, în calitate de președinte al comitetului și președinte al Biroului Executiv al comitetului pe tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al Guvernului Republicii Socialiste România, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Participanții și-au manifestat deplina satisfacție pentru alegerea tovarășei Elena Ceaușescu în această prestigioasă funcție, garanție certă că noul organism își va face pe deplin datoria, va contribui la afirmarea idealurilor de pace, prietenie și colaborare ale poporului nostru, la întărirea conlucrării dintre oamenii de știință din întreaga lume, în scopul reducerii tensiunii internaționale, adoptării unor măsuri efective de dezarmare, asigurării unui climat de pace, securitate și cooperare, în care toate națiunile să se poată dezvolta liber, conform propriilor aspirații. Reprezentanții oamenilor de știință prezenți la adunare au exprimat hotărîrea fermă a acestora de a nu precupeți nici un efort pentru îndeplinirea exemplară a sarcinilor ce le revin în domeniile lor de activitate, pentru a contribui plenar la ridicarea țării pe cele mai înalte culmi ale civilizației socialiste, pentru ca noul organism constituit să devină un detașament revoluționar de frunte, al luptei pentru pace a națiunii noastre, al politicii interne și internaționale a partidului și statului nostru.

În încheierea adunării, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, președinte al Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea", președinte al Biroului Executiv al comitetului, a rostit o cuvîntare.

Cuvîntarea tovarășei Elena Ceaușescu a fost urmărită cu viu interes și deosebită satisfacție, fiind subliniată de cei prezenți cu puternice aplauze.

Într-o atmosferă de puternică însuflețire, participanții la ședința de constituire a Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea" au adresat o telegramă Comitetului Central al Partidului Comunist Român, tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, președintele Republicii Socialiste România.

Continuare din pag. 4

precum și Insigna de aur, președintele Academiei Europene de Științe, Arte și Litere, prof. Raymond Daudel, a spus:

Mult stimată doamnă academician doctor inginer Elena Ceaușescu,

Sînt deosebit de onorat de prilejul pe care mi-l oferiți, pentru a doua oară, după importanta acțiune pe care a reprezentat-o Simpozionul internațional „Oamenii de știință și pacea", de a vă întîlni în această țară latină și europeană, care întreține de multă vreme relații de profundă prietenie cu Franța și care este atît de atașată menținerii păcii în lume și cooperării internaționale.

Îngăduiți-mi mai întîi să vă prezint omagiile mele respectuoase.

Îmi este proaspăt în memorie vibrantul Apel pe care Excelența Sa domnul Nicolae Ceaușescu, președintele Republicii Socialiste România, l-a lansat pentru salvgardarea păcii în lume. V-aș fi recunoscător dacă ați binevoi să transmiteți domnului președinte urările mele cele mai sincere pentru succesul nobilei sale acțiuni.

Îmi este plăcut să reamintesc că Academia Europeană de Științe, Arte și Litere a fost înființată la propunerea dr. Lemaire D'Aggagio. După cum cunoașteți, membrii săi sînt aleși dintre cele mai strălucite spirite creatoare din Europa. Aproape jumătate din membrii săi sînt laureați ai Premiului Nobel. Forul suprem al Academiei este Comitetul ei de Onoare, care cuprinde eminente personalități, ca domnul Tsatsos, fost președinte al Republicii Elene, și dr. Senghor, fost președinte al Republicii Senegal.

Am onoarea să vă confirm că ați fost aleasă membru al Academiei și al forului ei suprem — Comitetul de Onoare.

Noi am ținut mai întîi să aducem un omagiu excepționalelor dumneavoastră realizări personale în domeniul cercetării compușilor macromoleculari, al chimiei polimerilor, elastomerilor, și polimerizării. Această alegere ține, totodată, seama de înaltele dumneavoastră misiuni de stat, de remarcabila dumneavoastră activitate ca președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și ca președinte al Consiliului științific al Institutului Central de Chimie.

Datorită calităților dumneavoastră excepționale și competenței cercetătorilor și inginerilor români, Institutul Central de Chimie a obținut succese deosebit de importante, a căror listă este prea amplă pentru a fi enumerată. Îngăduiți-mi doar să amintesc valoroasa serie de cercetări multilaterale, realizată cu contribuția dumneavoastră esențială și sub conducerea dumneavoastră nemijlocită, în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari, precum și studiile, de cea mai mare importanță — fundamentală și industrială — privind polimerizarea stereospecifică a izoprenului, larg cunoscute în rîndurile specialiștilor, realizări care au contribuit într-o măsură hotărîtoare la dezvoltarea industriei românești, la progresul economic și social al țării.

Întrucît dumneavoastră simbolizați știința și tehnologia românească, Academia Europeană vă roagă să binevoiți a face parte din Comitetul său de Onoare, dorind, în același timp, să sublinieze strălucitele dumneavoastră merite și să aducă un omagiu tuturor oamenilor de știință și inginerilor români.

Sîntem încredințați că prezența dumneavoastră printre noi va contribui în cea mai înaltă măsură la înțelegerea faptului că între scopurile umaniste ale progresului în condiții de pace al națiunilor suverane și dezvoltării personalității umane și schimburile și cooperarea dintre popoare există o legătură indisolubilă, pe care oamenii de știință, de artă și litere trebuie să o mențină și să o promoveze.

Stimată doamnă academician, îngăduiți-mi ca, în calitatea mea de președinte, să vă înmînez însemnele calității de membru al Academiei Europene de Știință, Artă și Litere și al Comitetului de Onoare al acesteia.

După ce a arătat că va transmite cu plăcere mesajul adresat președintelui României, tovarășul Nicolae Ceaușescu, de președintele Academiei Europene de Științe, Arte și Litere, precum și aprecierile la adresa României, a relațiilor ei tradiționale de prietenie cu Franța, în lupta pentru independență, colaborare și pace în Europa și în lume, tovarășa Elena Ceaușescu, a spus în continuare:

Domnule președinte, tovarăși,

Doresc să exprim cele mai calde mulțumiri consiliului de conducere al academiei, dumneavoastră, domnule președinte, pentru alegerea mea ca membru titular al Academiei Europene de Științe, Arte și Litere și ca membru al Comitetului de Onoare al Academiei, precum și pentru cuvintele pe care le-ați rostit cu privire la activitatea mea. Consider această alegere ca o apreciere atît a activității mele în domeniile științei și vieții politice și sociale, cît și la adresa cercetării, a oamenilor de știință români, care întotdeauna au fost și sînt animați de înaltele idealuri ale progresului, colaborării și păcii între toți oamenii de știință, între toate popoarele.

Sînt onorată de a fi membru al Academiei Europene, în rîndul căreia se află eminenți oameni de știință și care își propune țeluri nobile, umaniste, de dezvoltare a relațiilor între academiile naționale, în scopul conlucrării active pentru dezvoltarea științei, culturii naționale și universale.

Trăim o epocă măreață, în care cuceririle științei, ale cunoașterii umane în general dau noi dimensiuni

rolului științei și culturii, ca factori hotărîtori în dezvoltarea economico-socială, în realizarea unei lumi a dreptății și echității sociale.

Aș dori să menționez că oamenii de știință și cultură români, înfăptuind neabătut politica Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate în România, desfășoară o largă activitate și își aduc contribuția activă la realizarea acestui obiectiv fundamental, al cărui țel este bunăstarea și fericirea poporului. Oamenii de știință și cultură români fac totul pentru a pune la baza întregii activități cele mai înaintate cuceriri ale științei și tehnicii, ale cunoașterii umane, fiind convinși că numai astfel își îndeplinesc rolul lor în societate, servesc intereselor poporului, ale patriei.

În același timp, oamenii de știință români, Academia română dezvoltă larg relațiile cu academiile, cu oamenii de știință și cultură din Europa și din întreaga lume, fiind hotărîți să-și aducă contribuția lor la dezvoltarea continuă a științei, culturii, la întărirea colaborării și solidarității oamenilor de știință, a popoarelor în lupta pentru o politică de destindere, de colaborare și de pace.

Mai mult ca oricînd, cînd două treimi din omenire trăiește în subdezvoltare, este necesar ca oamenii de știință și cultură să-și aducă contribuția activă la lichidarea împărțirii lumii în țări sărace și bogate, la realizarea unei noi ordini economice și politice, care să asigure progresul economico-social al tuturor popoarelor și în primul rînd al celor rămase în urmă, să creeze condiții necesare accesului liber la cuceririle științei, tehnicii și culturii.

Consider, în actualele împrejurări, că una din îndatoririle fundamentale ale Academiei Europene, ale tuturor academiilor și oamenilor de știință și cultură europeni este aceea de a acționa, împreună cu popoarele de pretutindeni, pentru oprirea cursei înarmărilor, pentru dezarmare, și în primul rînd dezarmarea nucleară, pentru o pace trainică în Europa și în întreaga lume.

Noi, oamenii de știință din Europa, trebuie să facem totul pentru a opri amplasarea de rachete cu rază medie de acțiune, pentru retragerea celor existente, pentru o Europă fără arme atomice.

Constituie o îndatorire de conștiință pentru toți oamenii de știință și cultură — așa cum s-a spus la Simpozionul internațional „Oamenii de știință și pacea", desfășurat la București, la care ați luat parte — de a face totul pentru asigurarea dreptului suprem al omului la viață, la pace.

Hotărîrea adoptată la acest simpozion pentru crearea Comitetului internațional de inițiativă, în vederea unirii eforturilor tuturor oamenilor de știință în lupta pentru dezarmare și pace, demonstrează înalta conștiință a oamenilor de știință, hotărîrea lor de a nu precupeți nimic și de a face totul pentru ca știința să nu mai servească scopului distrugerii vieții, ci să servească progresului, dezvoltării economice și sociale, bunăstării și independenței popoarelor.

Sper că Academia Europeană de Științe, Arte și Litere, ca și academiile naționale europene și din întreaga lume își vor uni eforturile și vor participa activ la activitatea inițiată de Comitetul internațional pentru pace și dezarmare, în pregătirea unui Congres mondial al oamenilor de știință, consacrat luptei pentru oprirea cursei înarmărilor, împotriva armamentelor nucleare de orice fel, pentru o lume a păcii, fără războaie.

În acest spirit, oamenii de știință și cultură români își vor aduce, împreună cu întregul popor, contribuția activă la realizarea acestor țeluri nobile, vor sprijini neabătut politica partidului și statului nostru, care pune pe primul plan în viața internațională lupta pentru dezarmare, pentru pace, pentru o largă colaborare internațională, bazată pe principiile deplinei egalități în drepturi, respectului independenței și suveranității naționale, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc.

În încheiere, aș dori să exprim convingerea că Academia Europeană de Științe, Arte și Litere va avea un rol tot mai important în întărirea legăturilor și colaborării dintre oamenii de știință europeni și, totodată, va contribui la extinderea schimburilor științifice, culturale, ale cunoașterii și întăririi conlucrării între popoare, pentru realizarea unei Europe unite, bazată pe respectul orînduirii sociale a fiecărui popor, a unei Europe a păcii și colaborării internaționale.

Președintele Academiei Europene de Științe, Arte și Litere a felicitat cu deosebită căldură pe tovarășa Elena Ceaușescu.

Tovarășa Elena Ceaușescu a fost felicitată, de asemenea, de oamenii de știință români prezenți la ceremonie, care i-au exprimat cele mai alese urări de sănătate, viață îndelungată și putere de muncă.

În încheierea solemnității, tovarășa Elena Ceaușescu s-a întreținut într-o atmosferă de caldă prietenie cu președintele Academiei Europene de Științe, Arte și Litere, prof. Raymond Daudel.

ASCENSIUNEA CHIMIEI ROMÂNEȘTI*

Ing. GHEORGHE CARANFIL
ministrul industriei chimice

Răspunzînd cu entuziasm apelului înflăcărat al secretarului general al partidului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, oamenii muncii din industria chimică au folosit din plin ultimele zile ale anului trecut pentru a îndeplini principalii indicatori ai planului de stat. Tot astfel și începutul anului 1982 s-a remarcat prin rezultate bune confirmînd încă o dată atașamentul cu care toți lucrătorii ramurii sînt angajați, cu toate forțele lor, pentru îndeplinirea obligațiilor ce le revin.

Anul 1981 a constituit pentru colectivele de oameni ai muncii din industria chimică un an de muncă susținută, atît în dezvoltarea ramurii cît și în creșterea producției, îmbunătățirea calității produselor și creșterea eficienței economice. În această ordine de idei aș menționa că la o serie întreagă de produse, precum: polietilenă de mică densitate, anvelope, detergenți, antidăunători, fenol, fibre și fire artificiale, s-au realizat producții mult superioare anului precedent. Trebuie să amintesc de asemenea că au fost puse în funcțiune 180 capacități și obiective, dintre care aș aminti fabrica de produse fotosensibile și instalația de melamină de la C.I.C. Tg. Mureș; instalația de detergenți condiționați la Întreprinderea chimică Fălticeni, instalația pentru fabricarea catalizatorilor pentru chimie de la Rafinăria Vega-Ploiești, capacități de producție de articole de uz casnic, parfumerie, săpunuri, cosmetice și diverse bunuri de larg consum.

Datorită acestora ca și preocupării consecvente pentru satisfacerea cerințelor populației, au fost livrate către fondul pieții produse în valoare de 12,9 miliarde lei, cu peste 1,5 miliarde mai mult decît în anul precedent.

Cu toate acestea, am înregistrat și restanțe la unele produse importante, a căror recuperare constituie în momentul de față pentru noi obiectiv prioritar.

Industria chimică, ramură care are misiunea de a contribui la dezvoltarea societății și asigurarea condițiilor de existență tot mai bune ale acesteia, se află în plin proces de modernizare și înnoire, anul 1982 fiind o etapă hotărîtoare în realizarea acestui proces, în îndeplinirea ritmică și în condiții de eficiență a tuturor sarcinilor ce revin chimiei în acest cincinal.

Păstrînd și în continuare unul dintre cele mai înalte ritmuri de dezvoltare, chimia românească, a cărei producție industrială reprezenta în 1980 circa 11% din producția industrială a țării, trebuie să realizeze în anul 1982 o dezvoltare cantitativă dar mai ales calitativă deosebită, fapt ilustrat de prevederile din plan care stabilesc o creștere a producției marfă cu 7,7% și a producției nete cu 16,7%.

Planul pe 1982 are la bază orientările Congresului al XII-lea, indicațiile de mare valoare teoretică și practică ale tovarășului Nicolae Ceaușescu, măsurile privind restructurarea producției prin utilizarea în mai mare măsură a materiilor prime din țară și de reducere a importului de materii prime și materiale de bază pentru producție ca și reducerea importurilor pentru investiții, creșterea prioritară a sectoarelor producătoare de sortimente cu grad superior de prelucrare ca și reducerea consumurilor specifice de energie și combustibil a căror pondere în totalul cheltuielilor materiale este încă mare.

Și în acest an deși cantitatea de țiței supusă prelucrării va fi mai redusă decît cea prelucrată în 1980, extinderea valorificării superioare a țițeiului reflectată în scăderea ponderii păcurii și creșterea producției destinate industriei petrochimice va asigura utilizarea capacităților de piroliză și a instalațiilor de prelucrare avansate existente și prevăzute a intra în producție în cursul acestui an.

Se dezvoltă cu prioritate subramurile care asigură valorificarea superioară a materiilor prime cum sînt: produsele macromoleculare și rășinile sintetice, cauciucurile sintetice, medicamentele și coloranții, cosmeticele și detergenții, produsele auxiliare pentru industria ușoară și a fibrelor chimice, producția destinată electrotehnicii și microelectronicii, industriei aviatice, industria de pesticide care au ritmuri de creștere între 15—24%, superioare mediei pe ramură. Astfel, pentru a da doar cîteva exemple, producția de etilenă a anului 1982 va fi cu 51,5% mai mare ca cea a anului 1980, cea de propilenă cu 82,3% mai mare, de octanol cu 117,4% mai mare, de fenol cu 63,9% mai mare.

Pe aceeași linie a valorificării superioare a materiei prime, se va îmbunătăți structura sortimentală a produselor macromoleculare: polietilenă înalt stabilizată, polietilenă semiconductoare, polietilenă clorurată și sulfoclorurată, copolimeri de diverse

* Material reprodus după „România liberă" din 7 ian. 1982.

tipuri şi pentru diferite utilizări. Aceleaşi sarcini de îmbunătăţiri sortimentale se pun la polipropilenă, p.v.c., polistiren şi copolimeri, precum şi pentru celelalte tipuri de polimeri şi răşini necesare economiei, ca şi pentru creşterea volumului acestora la export. Astfel, produsele macromoleculare de bază (în echivalent 100%) vor reprezenta, în 1982, 132,5% faţă de producţia anului 1980, polietilena de mare densitate — 334,8%, polietilena de mică densitate — 136,8%, cauciucul sintetic — 137,8% din care cauciucul poliizoprenic 119%. După cum se vede, în industria cauciucurilor, accentul se pune pe realizarea a noi sortimente prin aplicarea mai rapidă a cercetărilor în acest domeniu. De asemenea, o creştere importantă va cunoaşte industria anvelopelor a cărei producţie se va ridica în anul acesta la 6 700 000 buc. faţă de 5 000 000 în 1980.

Pentru a satisface într-o mai mare măsură cerinţele actuale ale agriculturii, sectorul de îngrăşăminte chimice va produce anul acesta 3 521 000 tone, cu 1 076 000 tone mai mult decît în 1980; la fel producţia de antidăunători va fi cu 145,4% mai mare în raport cu producţia anului amintit. În această subramură, care este după cum se ştie o mare consumatoare de energie, eforturile noastre au fost şi sînt îndreptate spre modernizarea tehnologiilor şi instalaţiilor, utilizarea mai raţională a energiei, a materiilor prime din ţară, în paralel cu obţinerea unei structuri corespunzătoare cererii agriculturii ţării noastre, cît şi a unei valorificări superioare la export. Un exemplu în acest sens îl constituie instalaţia de uree, intrată în funcţiune la C.I.C. Bacău în 1981, care realizează o producţie cu 40% mai mare decît instalaţia similară din generaţia anterioară, în condiţiile în care consumul specific de energie electrică şi combustibil convenţional va fi substanţial redus.

O dezvoltare susţinută vor cunoaşte industria firelor şi fibrelor chimice, a medicamentelor, cosmeticelor, ca şi cea a detergenţilor, lacurilor şi vopselelor, astfel încît să acoperim cerinţele industriei uşoare, industriei mobilei, industriei automobilelor şi a celorlalte ramuri ale economiei naţionale.

În industria anorganică se va dezvolta gama sortimentală a acestor produse, se vor moderniza tehnologiile şi instalaţiile în special în fabricarea sodelor pentru micşorarea substanţială a consumurilor energetice; va fi dezvoltată susţinut industria pigmenţilor anorganici necesari pentru fabricarea lacurilor de toate tipurile.

De asemenea, va cunoaşte o dezvoltare susţinută producţia de reactivi, inclusiv cei de înaltă puritate precum şi produsele de înaltă puritate pentru electrotehnică, electronică şi microelectronică.

După cum se vede, anul 1982 pune în faţa industriei chimice sarcini deosebit de complexe. În realizarea acestor sarcini, oamenii muncii din industria chimică îşi îndreaptă speranţele spre oamenii de ştiinţă, cercetătorii, lucrătorii din acest domeniu care ne-au furnizat şi ne furnizează noi idei, noi metode şi noi tehnologii.

Cercetarea românească condusă şi îndrumată permanent de omul de ştiinţă de renume mondial, tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, de al cărei nume se leagă toată dezvoltarea industriei chimice româneşti, participă nemijlocit la realizarea tuturor obiectivelor industriei chimice.

Legată strîns de interesele dezvoltării economiei naţionale, de soluţionarea celor mai actuale probleme de tehnică şi tehnologie chimică, cercetarea chimică românească a asigurat şi asigură tehnologiile necesare dezvoltării şi modernizării continue a industriei chimice româneşti, creşterea continuă a eficienţei producţiei, mărirea permanentă a capacităţii industriei noastre de a participa în măsură tot mai mare la schimburile internaţionale de tehnologii, la industrializarea ţărilor în curs de dezvoltare.

Astfel, în 1982 prevedem valorificarea unui mare număr de cercetări la ICECHIM. Dintre produsele noi şi modernizate aş aminti: catalizatori pentru procese de prelucrare din rafinării şi procese petrochimice, latexuri, acid fosforic concentrat, granule poliamidice cu ingredienţi, fibre celulozice cu modul umed ridicat, adezivi pe bază de amestecuri de cauciucuri, noi copolimeri pentru industria de textile neţesute, lacuri electroizolante, antibiotice cu acţiune bactericidă puternică, bioxid de mangan electrolitic, noi auxiliari pentru industria de celuloză şi hîrtie şi multe altele.

Valoarea produselor obţinute în 1982 pe baza acestor cercetări se ridică la ordinul a miliarde de lei, la care se adaugă şi reducerea efortului valutar al ţării prin reducerea importului. Oamenii muncii din industria chimică nu vor precupeţi nici un efort pentru a îndeplini sarcinile ce le stau în faţă în anul 1982, contribuind astfel la progresul întregii economii naţionale, la prosperitatea poporului nostru.

GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA
ECATERINA POP
PAVEL TOMI
GHEORGHE IVĂNUȘ

Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe aluminosilicați sintetici

III. Cracarea unor hidrocarburi pure și amestecuri binare de hidrocarburi pe mordenit de mangan modificat cu Sb_2O_3*

C.Z. 665.65.09 : 547.31

Se studiază cracarea catalitică în prezența vaporilor de apă, la temperaturi ridicate, a n-heptanului, 2,2,4-trimetilpentanului, metilciclohexanului, n-dodecanului, decalinei și a unor amestecuri binare n-heptan + metilciclohexan și n-dodecan + decalină, pe un catalizator de mordenit de mangan modificat cu Sb_2O_3. În intervalul de temperaturi cercetat de 890—1000 K, vitezele de reacție cresc cu micșorarea stabilității termice a hidrocarburilor. Energiile aparente de activare se modifică de la 55,34 kJ/mol pentru 2,2,4-trimetilpentan la 107,23 kJ/mol pentru amestecul binar 1: 1 molar n-dodecan + + decalină. Datele cinetice și distribuția produselor de reacție obținute pe catalizatorul cercetat sugerează un mecanism de reacție preponderent radicalic, etapa de inițiere fiind accelerată eterogen, pe suprafața catalizatorului mordenitic.

The catalytic cracking of n-decane 2,2,4-trimethylpentane, methylcyclohexane, n-dodecane, decalin and some binary mixtures of n-heptane + methylcyclohexane and n-dodecane + decalin on a catalyst of manganese mordenite modified with Sb_2O_3, in presence of water vapours at high temperature is studied. In the investigated temperature range of 890—1000 K, the reaction rates are increasing with the decrease of the thermal stability of the hydrocarbons. The apparent activation energies are modified from 55,34 kJ/mol for 2,2,4-trimethylpentane to 107,23 kJ/mol for n-dodecane + decaline 1:1 molar binary mixture. The kinetic data and the distribution of the reaction products obtained on the catalyst investigated suggests a predominantly radicalic reaction mechanism, the initiation stage being accelerated heterogenously on the mordenitic catalyst surface.

Изучен каталитический крекинг в присутствии водяного пара, при высоких температурах н-гептана, 2,2,4-триметил-пентана, метилциклогексана, н-додекана, декалина и некоторых бинарных смесей н-гептан + метилциклогексан и н-додекан + декалин, на катализаторе морденит марганца, модифицированный Sb_2O_3. В изученном интервале температур 890—1000 К, скорости реакций растут с уменьшением термической стабильности углеводородов. Кажущиеся энергии активации изменяются от 55,34 КДж/моль для 2,2,4-триметилпентана до 107,23 КДж/моль для бинарной смеси 1 : 1 моль н-додекан + декалин. Кинетические данные и распределение продуктов реакции, образующихся на изученном катализаторе приводят к заключению о механизме реакции, предпочтительно радикальном. Стадия инициирования гетерогенно ускоряется на поверхности морденитового катализатора.

Studiile referitoare la descompunerea termică, omogenă, a amestecurilor binare de hidrocarburi [1—3] și a amestecurilor multicomponente [4] au dat posibilitatea unor generalizări teoretice interesante privind reactivitatea hidrocarburilor individuale în amestec și au permis, totodată, elaborarea unor modele simplificate ale procesului de piroliză [5]. Astfel, de exemplu, așa cum a arătat pentru prima dată Illes [6], într-un amestec binar viteza de descompunere termică a hidrocarburii mai reactive va scădea, în timp ce viteza de reacție a hidrocarburii mai stabile va crește. Această comportare a fost confirmată ulterior și în cazul amestecului *n*-dodecan—decalină [7].

În studiile de cracare catalitică a amestecurilor binare de hidrocarburi pe aluminosilicați cristalini s-a urmărit în, principal, punerea în evidență a fenomenului de selectivitate de formă, semnalat pentru prima dată de Weisz [8].

Studiile referitoare la conversia catalitică a amestecu-

Nota II a apărut în Rev. Chim. **32**, nr. 5, 1981, p. 446

Dr. ing. GRIGORE POP, ing. GAVRIL MUSCA, dr. chim. PAVEL TOMI, ICECHIM, Institutul de energetică chimică și biochimică — București.
Dr. ing. ECATERINA POP, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.
Dr. ing. GHEORGHE IVĂNUȘ, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

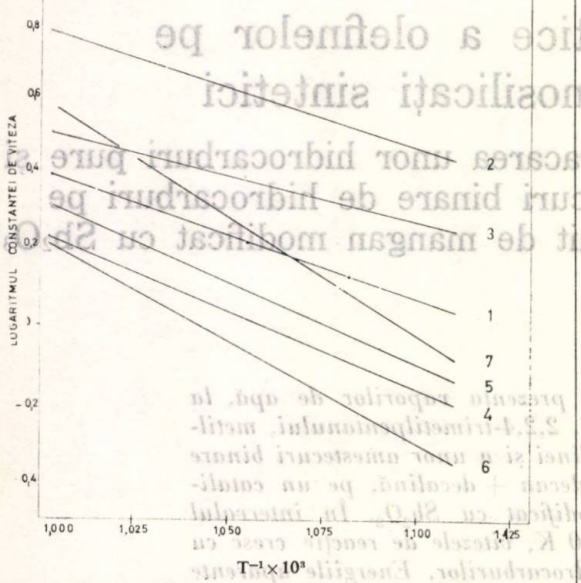


Fig. 1. Reprezentarea Arrhenius pentru reacţiile de piroliză catalitică:

1 — *n*-heptan; *2* — *n*-dodecan; *3* — 2,2,4-trimetilpentan; *4* — -metilciclohexan; *5* — decalină; *6* — amestec 1 : 1 molar *n*-heptan şi metilciclohexan; *7* — amestec 1 :1 molar *n*-dodecan şi decalină.

rilor de hidrocarburi prezintă, de asemenea, interes practic deosebit pentru elaborarea unor procedee perfecţionate de transformare catalitică a fracţiunilor de hidrocarburi din ţiţei, care, în general, sînt constituite din amestecuri complexe de parafine, naftene şi hidrocarburi aromate. În cadrul acestor preocupări se situează şi cercetările referitoare la piroliza catalitică [9, 10].

În această lucrare se studiază cinetica procesului de cracare a *n*-heptanului, 2,2,4-trimetilpentanului, metil-ciclohexanului, *n*-dodecanului, decalinei şi amestecurilor binare formate din *n*-heptan plus ciclohexan şi *n*-dodecan plus decalină, pe mordenit de mangan modificat cu Sb_2O_3, în regim de piroliză catalitică, în prezenţa vaporilor de apă.

Partea experimentală

Instalaţia experimentală, metodologia de lucru şi analizele produselor de reacţie au fost descrise în lucrarea [7], cu deosebirea că reactorul de piroliză a fost umplut cu 15 cm^3 material inert (α-Al_2O_3) repartizat egal la intrarea şi la ieşirea din reactor, între care a fost introdus un volum de 60 cm^3 catalizator. Timpul de contact, calculat la volumul liber al spaţiului de reacţie, a variat între 0,5 şi 0,75 s. Conversiile hidrocarburilor au fost cuprinse între 0,3 şi 0,95 moli/mol şi au fost realizate prin modificarea temperaturii de reacţie în intervalul 890—1 000°K.

Mordenitul de mangan a fost obţinut prin schimbul ionic al formei H a mordenitului cu ionii Mn^{2+}, în proporţie de 50%. În continuare, matricea de Al_2O_3 a catalizatorului mordenitic a fost modificată cu Sb_2O_3, în proporţie de 2,6% gr., raportat la catalizatorul finit. Catalizatorul a fost stabilizat prin tratare cu vapori de apă timp de 4 ore la 975 K.

Datele experimentale au verificat bine ecuaţia cinetică de ordinul I în întreg domeniul cercetat.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele prelucrării matematice, prin metoda regresiei, a datelor experimentale obţinute sînt prezentate într-o diagramă Arrhenius (fig. 1).

Această diagramă arată, în primul rînd, că în cazul catalizatorului utilizat şi al dimensiunilor de molecule cuprinse între *n*-heptan şi decalină nu se evidenţiază fenomenul de selectivitate de formă. Pentru amestecurile binare cercetate, constanta globală a vitezei de reacţie, notată cu k_{am}, este mai mică decît constantele de viteză ale ambilor componenţi la amestecul *n*-heptan plus metilciclohexan, în timp ce la amestecul *n*-dodecan plus decalină, k_{am} prezintă o valoare intermediară între constantele vitezelor de reacţie ale *n*-dodecanului şi ale decalinei.

Valorile parametrilor cinetici din ecuaţia lui Arrhenius sînt prezentate în tabelul 1, din care rezultă că energiile aparente de activare sînt cuprinse între 55,34 şi 107,23 kJ/mol, fiind minimă pentru 2, 2, 4-trimetilpentan şi maximă pentru amestecul binar 1:1 molar *n*-dodecan plus decalină. Aceste valori sînt de 2 pînă la 3 ori mai mici decît pentru procesul omogen studiat în condiţii similare [7].

Întrucît piroliza catalitică a materiilor prime grele prezintă un interes practic şi teoretic mai mare decît a hidrocarburilor din domeniul benzinelor, amestecul binar *n*-dodecan şi decalină a fost studiat mai amplu, alături de temperatură şi timp de contact fiind introdusă o variabilă suplimentară, reprezentată de concentraţia iniţială a amestecului de reacţie.

Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în diagramele din figurile 2—7.

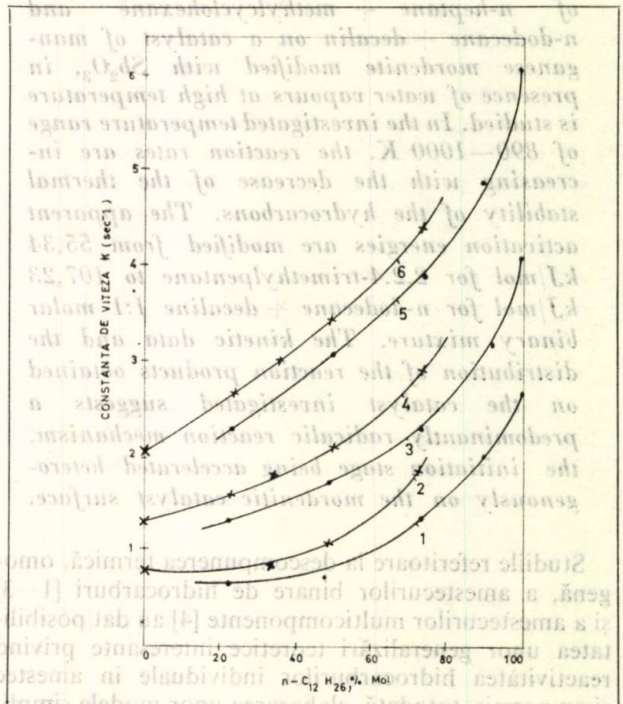


Fig. 2. Dependenţa constantei vitezei de reacţie a pirolizei catalitice a hidrocarburilor individuale în amestec, în funcţie de compoziţia amestecului de reacţie şi de temperatură:

● — constanta de viteză a descompunerii *n*-dodecanului în amestec cu decalina (k_{12}); *x* — constanta de viteză a descompunerii decalinei în amestec cu *n*-dodecanul (k_{21}); *1,2*—898°*K*; *3,4*—948°*K*; *5,6*—998°*K*.

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI AI REACȚIEI DE CRAȘARE CATALITICĂ PENTRU HIDROCARBURI PURE ȘI AMESTECURI BINARE DE HIDROCARBURI

Hidrocarbura	Compoziția, % mol		Energia aparentă de activare, kJ/mol			Factorul preexponențial, s^{-1}		
	componenta 1	componenta 2	E_{1-2}	E	E_{2-1}	k^0_{1-2}	k^0	k^0_{2-1}
n-Heptan (1)	100	—	—	63,52	—	—	$5,50 \cdot 10^3$	—
Metilciclohexan (2)	100	—	—	79,57	—	—	$2,64 \cdot 10^4$	—
Izooctan	100	—	—	55,34	—	—	$4,89 \cdot 10^3$	—
n-Dodecan	100	—	—	57,21	—	—	$6,09 \cdot 10^3$	—
Decalină	100	—	—	72,46	—	—	$1,31 \cdot 10^4$	—
n-Heptan (1) + metilciclohexan (2)	45,529	54,471	135,04	103,76	86,89	$1,82 \cdot 10^7$	$4,74 \cdot 10^5$	$0,70 \cdot 10^5$
n-Dodecan (2) + decalină	73,297	26,703	76,84	73,47	64,37	$4,31 \cdot 10^4$	$2,95 \cdot 10^4$	$1,07 \cdot 10^4$
	49,626	50,374	115,75	107,23	99,28	$4,41 \cdot 10^6$	$1,64 \cdot 10^6$	$0,66 \cdot 10^6$
	24,636	75,364	83,33	81,88	81,60	$5,50 \cdot 10^4$	$5,20 \cdot 10^4$	$5,22 \cdot 10^4$

Cu toate că valorile relativ mici ale energiilor aparente de activare a reacțiilor în prezența zeolitului indică un proces catalitic, forma curbelor de variație a constantelor de viteză ale descompunerii *n*-dodecanului în amestec cu decalină $k_{1,2}$ și ale descompunerii decalinei în amestec cu *n*-dodecan k_{21} prezentate în figura 2, în funcție de compoziția amestecului inițial de reacție și de temperatură, sugerează un mecanism radicalic. Într-adevăr, în întregul domeniu de variație a parametrilor cercetați, componenta mai stabilă, decalina, determină micșorarea vitezei de reacție a *n*-dodecanului, în timp ce dodecanul, componentă mai activă, determină creșterea vitezei de reacție a decalinei. Comparația cu figura 1 din lucrarea [7], corespunzătoare procesului omogen, arată că, pentru aceeași temperatură, procesul catalitic decurge cu viteze de aproape trei ori mai mari.

Întrucît, în procesul omogen, etapa determinată de viteză este formarea radicalilor liberi, se poate admite că în procesul studiat etapa de inițiere este accelerată printr-un mecanism eterogen, pe suprafața catalizatorului.

Dependența după curbe complicate a constantelor de viteză globale k_{am} pentru amestecul *n*-dodecan și decalină, în funcție de compoziția amestecului inițial și de temperatură, prezentată în figura 3, indică caracterul complex al interacțiunii componenților în amestec, în cazul procesului catalitic comparativ cu procesul omogen, în care această dependență este liniară [7].

Distribuția produselor de reacție la piroliza amestecurilor binare *n*-dodecan și decalină de compoziții diferite prezintă, de asemenea, unele particularități față de procesul omogen și, în primul rînd, independența față de temperatură a cantității de propenă formate, dependența mai accentuată de temperatură a cantității de etilenă formate (fig. 4), curbele cu maxim pentru metan (fig. 5), cantitățile relativ mari de *n*- și izobutan (fig. 6), scăderea foarte accentuată a

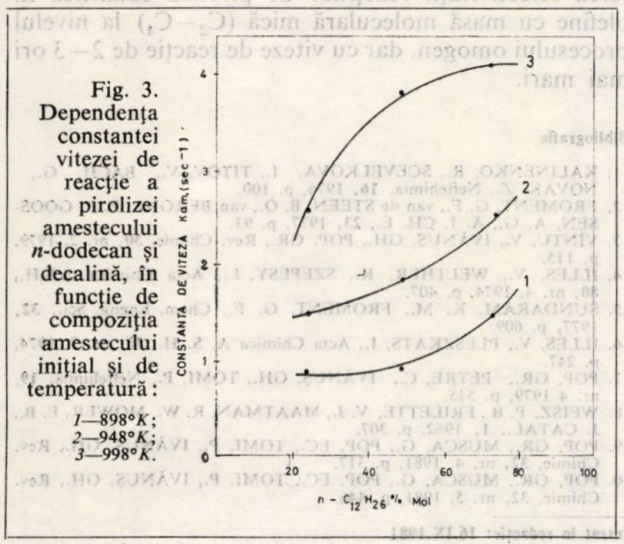


Fig. 3. Dependența constantei vitezei de reacție a pirolizei amestecului *n*-dodecan și decalină, în funcție de compoziția amestecului inițial și de temperatură: *1*—898°*K*; *2*—948°*K*; *3*—998°*K*.

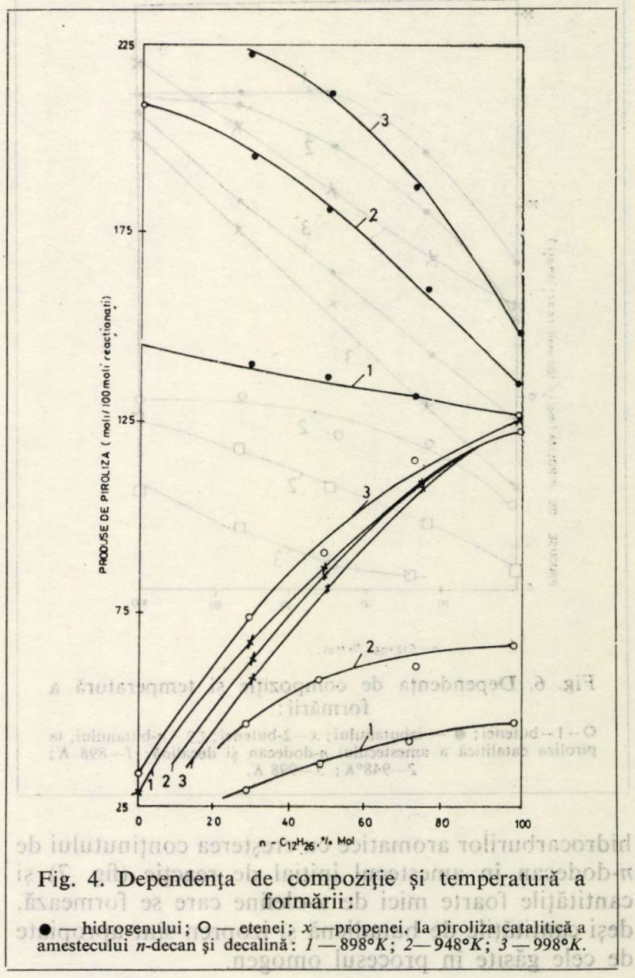


Fig. 4. Dependența de compoziție și temperatură a formării: ● — hidrogenului; O — etenei; *x* — propenei, la piroliza catalitică a amestecului *n*-decan și decalină: *1* — 898°*K*; *2* — 948°*K*; *3* — 998°*K*.

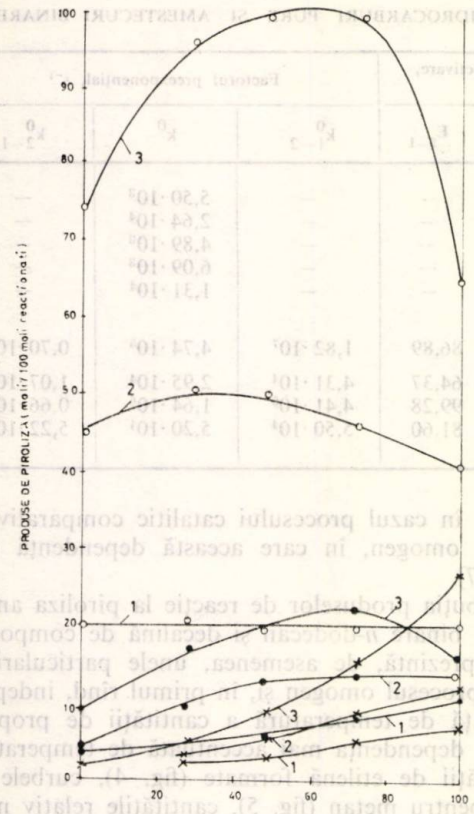


Fig. 5. Dependența de compoziție și temperatură a formării:

O — metanului;
● — etanului;
x — propanului, la piroliza catalitică a amestecului *n*-dodecan și decalină;
1 —898°*K*;
2—948 °*K*;
3—998°*K*.

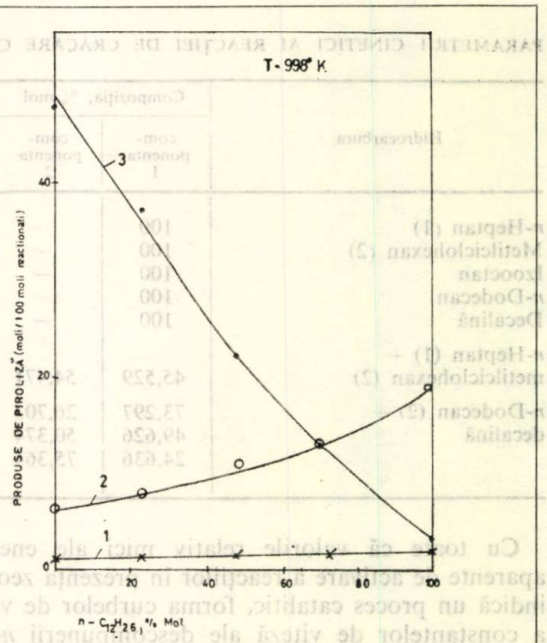


Fig. 7. Dependența de compoziție, la 948 *K*, a formării:

● — hidrocarburilor aromatice; O — 1,3-butadienei; *x*-izoprenului la piroliza catalitică a amestecului *n*-dodecan și decalină.

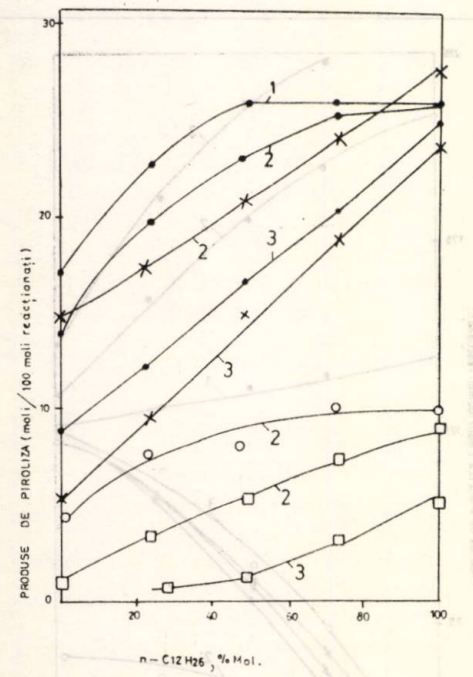


Fig. 6. Dependența de compoziție și temperatură a formării:

O — 1 — butenei; ● — izbutanului; *x* — 2-butenei; □ — *n*-butanului, la piroliza catalitică a amestecului *n*-dodecan și decalină; *1*—898 *K*; *2*—948°*K*; *3*—998 *K*.

hidrocarburilor aromatice cu creșterea conținutului de *n*-dodecan în amestecul inițial de reacție (fig. 7) și cantitățile foarte mici de α-olefine care se formează, deși cantitățile de butadienă și izopren sînt apropiate de cele găsite în procesul omogen.

Concluzii

Rezultatele obținute în această lucrare indică caracterul complex al interacțiunii hidrocarburilor individuale în amestec în procesul de piroliză catalitică.

Se obțin date experimentale suplimentare care confirmă inițierea catalitică a procesului radicalic de piroliză a hidrocarburilor.

Acest mecanism de reacție este în măsură să justifice creșterea vitezelor de reacție, micșorarea energiilor aparente de activare și, totodată, modificarea curbelor de distribuție a produselor de reacție în procesul catalitic, comparativ cu procesul omogen de piroliză a hidrocarburilor.

Cantitățile mici de α-olefine găsite și apariția în proporții relativ mari a izoparafinelor, în principal a izobutanului, trebuie puse în legătură cu existența centrilor puternici acizi în mordenit.

Modificarea cu Sb_2O_3 a zeolitului determină creșterea selectivității reacțiilor de piroliză catalitică în olefine cu masă moleculară mică (C_2—C_4) la nivelul procesului omogen, dar cu viteze de reacție de 2—3 ori mai mari.

Bibliografie

1. KALINENKO, R., SCEVELKOVA, I., TITOV, V., BACH, G., NOVAK, Z., Neftehimia, **16**, 1976, p. 100.
2. FROMENT, G. F., van de STEEN, B. O., van BERGHE, P. J., GOOSSEN, A. G., A. I. CH. E., **23**, 1977, p. 93.
3. VÎNTU, V., IVĂNUȘ, GH., POP, GR., Rev. Chimie, **30**, nr. 2, 1979, p. 115.
4. ILLES, V., WELTHER, K., SZEPESY, L., Acta Chimica A.S.H., **80**, nr. 4, 1974, p. 407.
5. SUNDARAM, K. M., FROMENT, G. F., Chem. Engng. Sci., **32**, 1977, p. 609.
6. ILLÉS, V., PLESZKÁTS, I., Acta Chimica A. S. H., **80**, nr. 3, 1974, p. 247.
7. POP, GR., PETRE, C., IVĂNUȘ, GH., TOMI, P., Neftehimia, **19**, nr. 4 1979, p. 535.
8. WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J., MAATMAN, R. W., MOWER, E. B., J. CATAL., **1**, 1962, p. 307.
9. POP, GR., MUSCA, G., POP, EC., TOMI, P., IVĂNUȘ, GH., Rev. Chimie, **32**, nr. 4, 1981, p. 317.
10. POP, GR., MUSCA, G., POP, EC., TOMI, P., IVĂNUȘ, GH., Rev. Chimie, **32**, nr. 5, 1981, p. 446.

Intrat în redacție: 16.IX.1981

OLGA BUTUFEI
ION GAVĂT
IOAN DEACONESCU
CRISTINA PASCU
MIOARA STOICESCU

Polimeri catalizatori

C.Z. 66.097.3 :66.094.17

S-au studiat catalizatori de paladiu pe suport de poliaminoclorchinone. Poliaminoclorchinonele s-au obținut prin policondensarea în soluție sau interfacială a cloranilului cu benzidina. S-au caracterizat prin spectroscopie în IR poliaminoclorchinona și catalizatorii obținuți prin chelarea acesteia cu diferite cantități de paladiu. Catalizatorii au fost testați în reacția de hidrogenare catalitică a stirenului.

Catalysts of Pd deposed on the polyaminochloroquinones were obtained. Polyaminochloroquinones were prepared by solution polycondensation or interfacial polycondensation of chloranil with benzidine. Polyaminochlorquinones and the catalysts obtained by chelation of these with different quantities of Pd were studied by IR spectroscopy. The catalysts were tested in the catalytic hydrogenation of styrene.

Изучались палладиевые катлизаторы, нанесенные на полиаминохлорхиноновых носителях. Полиаминохлорхиноны получались растворной или межфазной поликонденсацией хлоранила с бензидином. ИК спектроскопией были охарактеризованы полиаминохлорхинон и катализаторы, полученные хелатированием его различным количеством палладия. Катализаторы проверялись в реакции гидрирования стирола.

În ultimii ani, făcîndu-se o analogie între activitatea catalitică a polimerilor chelați și cea a proceselor enzimatice, s-a studiat posibilitatea utilizării unor macromolecule ca suport pentru obținerea de catalizatori în reacții eterogene.

Activitatea catalitică este legată de prezența în structura polimerilor a dublelor legături conjugate, a nucleelor aromate, a heteroatomilor cu electroni neparticipanți la legătura chimică sau a altor grupări funcționale care pot constitui centri activi.

Acești centri activi pot fixa metalele tranziționale sub formă de combinații complexe sau metal în stare atomică (redusă), constituind în această stare centri activi catalitic [1, 2].

În acest sens au fost studiați catalizatorii de platină pe suport de poliamidă (Nylon 6, Nylon 6—10), în reacțiile de hidrogenare a nucleului benzenic. În acest caz, grupele amidice realizează o dispersie a platinei pe suportul poliamidic, răspunzătoare de apariția unei selectivități neîntîlnite la suporturile minerale [3, 4].

Lucrarea prezentată se ocupă de obținerea catalizatorilor de paladiu pe suport de poliaminochinone.

Dintre poliaminochinone s-a studiat poliaminochinona obținută pe bază de cloranil și benzidină.

Dr. chim. OLGA BUTUFEI, dr. chim. ION GAVĂT, dr. ing. IOAN DEACONESCU, ICECHIM, Centrul de cercetări pentru materiale plastice — București.
Chim. CRISTINA PASCU, Institutul politehnic București, Facultatea de tehnologie chimică;
Fiz. MIOARA STOICESCU, ICECHIM, Centrul de cercetări protecții anticorosive, lacuri și vopsele — București.

În general, grupările chinonice au o activitate dehidrogenată discontinuă, datorită proprietăților lor acceptoare de hidrogen. Dispariția grupării chinonice atrage după sine pierderea activității catalitice. Pentru restabilirea ei este necesară o oxidare [5].

Introducerea chinonelor în sistem polinuclear aromatic mărește stabilitatea polimerului, creînd noi posibilități de utilizare.

Partea experimentală

1. *Prepararea polimerului chelat*

Poliaminochinona s-a obținut prin policondensarea cloranilului cu benzidina în condițiile prezentate într-o lucrare anterioară [6] și s-a chelat prin tratare cu soluție apoasă slab acidă de clorură de paladiu la temperatura camerei, timp de 24 ore.

S-au preparat astfel poliaminochinone cu un conținut diferit de paladiu, și anume: poliaminochinonă— 0,5% paladiu, poliaminochinonă — 0,01% paladiu și poliaminochinonă—0,05% paladiu.

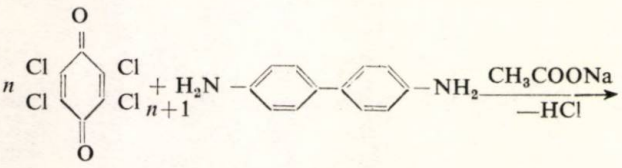
2. *Determinarea activității catalitice*

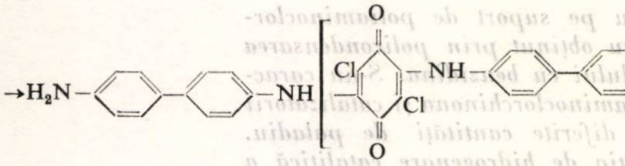
Reacția de hidrogenare a stirenului s-a efectuat în microreactor catalitic în impuls, produsele de reacție fiind analizate pe coloană de Cromosorb P_{30-60} Mesh cu 10% tricrezilfosfat. S-au utilizat pulsuri de 5 μl și un debit de hidrogen de 86 cm^3/min. Pentru reducerea catalizatorului s-a utilizat hidrazina în soluție sau reducerea în curent de hidrogen la 300°C.

Spectrele produselor s-au înregistrat pe un spectrofotometru UR-20, utilizîndu-se tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Rezultate și discuții

Poliaminochinona obținută prin policondensarea cloranilului cu benzidina, după analiza elementară și spectrele în IR [6], are următoarea structură:





S-a observat că prin chelare cu paladiu, spectrul în IR al polimerului nu se modifică. Prezența în structura polimerilor a grupelor $>C=O$ și $-NH-$ în poziția orto determină formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare, care spectral sînt echivalente în comportare cu compușii chelați [7].

În general, la prepararea catalizatorilor pentru hidrogenare de tip metal pe suport, se reduce metalul cu agenți reducători în soluție (hidrazina) sau în curent de hidrogen. În aceste cazuri, s-a observat că are loc reducerea parțială a poliaminochinonei, în cazul reducerii cu hidrazina, și reducerea totală, în cazul reducerii în curent de hidrogen.

Spectrul în IR al catalizatorului redus parțial este prezentat în figura 1, din care se observă că are loc creșterea maximului de absorbție de la 1 510 cm^{-1}, corespunzător $\nu C=C$ din inelul benzenic, și micșorarea maximului de absorbție $\nu C=O$ din inelul chinonic, care se datorează unei transformări a inelului chinonic în benzenic prin hidrogenare.

Polimerul chelat în formă oxidată sau redusă a fost supus unor experiențe—test de hidrogenare a stirenului.

Hidrogenarea stirenului poate duce la etilciclohexan sau etilbenzen, ca fracțiuni majoritare. Catalizatorul poliaminochinonă-paladiu în formă oxidată prezintă activitate maximă (conversie 100%) începînd de la temperatura de 70°C, în condiții de selectivitate maximă, în produsul de reacție detectîndu-se cromatografic numai etilbenzen. Catalizatorul poliaminochinonă — paladiu 0,05% păstrează aceeași selectivitate maximă în condițiile unei conversii ce crește cu temperatura (fig. 2) în reacția-test de hidrogenare a stirenului.

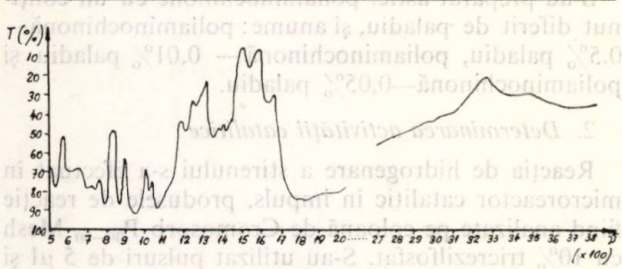


Fig. 1. Spectrul în IR al chelatului poliaminochinonei pe bază de cloranil și benzidină și 0,5% paladiu, redus cu hidrazină.

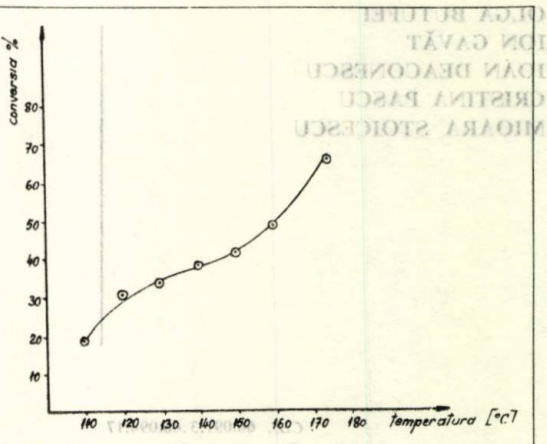


Fig. 2. Variația conversiei stirenului la etilbenzen cu temperatura, utilizînd catalizatorul poliaminochinonă— paladiu 0,05%.

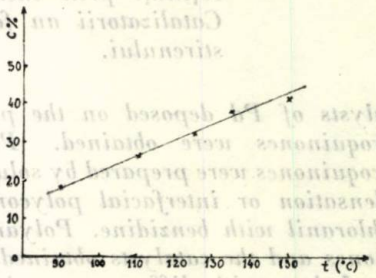


Fig. 3. Variația conversiei stirenului la etilbenzen cu temperatura, utilizînd catalizatorul poliaminochinonă— paladiu 0,1%.

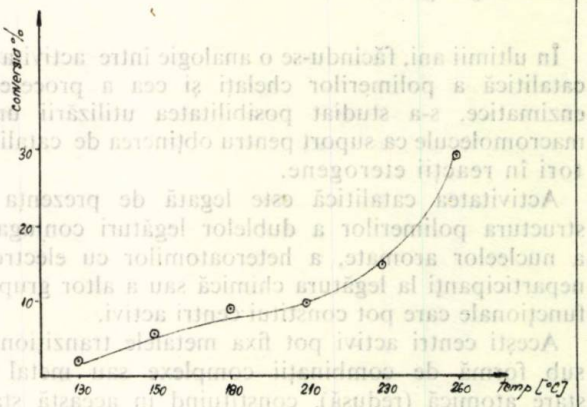


Fig. 4. Variația conversiei stirenului la etilbenzen cu temperatura, utilizînd catalizatorul parțial redus poliaminochinonă—paladiu 0,5%.

S-a testat, de asemenea, în aceeași reacție de reducere, catalizatorul poliaminochinonă—paladiu 0,1%, rezultatele fiind prezentate în figura 3.

Din cele trei încercări se observă că paladiul influențează conversia stirenului la etilbenzen, respectiv prin creșterea concentrației de paladiu crește conversia stirenului la etilbenzen.

În plus, în aceste cazuri, utilizarea suportului polimeric accentuează proprietatea de selectivitate a paladiului, realizînd hidrogenarea în catena vinilică a stirenului, obținîndu-se numai etilbenzen.

Reducerea cu hidrazină a catalizatorului poliaminochinonă—paladiu 0,5% determină reducerea parțială a polimerului—suport catalitic, catalizatorul astfel redus prezentînd o activitate catalitică mai scăzută (fig. 4) în reacția—test utilizată.

În figura 4 se remarcă o creștere a conversiei cu temperatura, datorită activării termice, care nu depășește, însă, valoarea de 30% la temperatura de 260°C. Selectivitatea rămîne, de asemenea, maximă. Reducerea paladiului din catalizatorul poliaminochinonă—paladiu 0,5% în curent de hidrogen, la 300°C, determină dispariția activității catalitice.

Rezultă că paladiul depus pe poliaminochinonă de tip cloranilbenzidină poate conduce la catalizatori în reacția-test de hidrogenare a stirenului, în funcție de cantitatea componentei active, paladiul pe suport. Catalizatorii în formă oxidată, unde paladiul se găsește predominant sub formă de chelat pe suportul poliaminochinonic, prezintă o bună activitate catalitică, conversia fiind în funcție de cantitatea de paladiu. Selectivitatea catalizatorului este de 100%, indiferent de cantitatea de paladiu depusă. Reducerea catalizatorului cu hidrazina determină hidrogenarea parțială a suportului catalitic, influențînd negativ asupra activității catalitice. Catalizatorul redus în curent de hidrogen, la 300°C, nu mai prezintă activitate catalitică.

Bibliografie

1. MAMESSEN, J., Chimie Ind., 51, 1969, p. 1 058.
2. JENKIS, A. D., Progress in Polymer Science, 1977, Oxford-New York.
3. DINI, P., DONES, D., MONTELATICI, S. și GIORDANO, N., J. Catalysis., 30, 1973, p. 1—12.
4. OVERBERGER, C. G., MORIMOTO, M., CHO, I. și SALAMONE J. C., J. Am. Chem. Soc. 93, 1971, p. 3 228.
5. MANASSEN, J., Catalysis, 13, 1969, p. 290.
6. BUTUFEI, O., MAZĂRE M., DEACONESCU, I., ROLEA, GH., și STOICESCU, M. Rev. Roum. Chem. 1982.
7. BELLAMY, L. J. The infrared spectra of complex molecules London-New York, 1966, p. 137.

Intrat în redacție: 27.V.1981

recenzie

C. STOICA și I. GHERASIE: **Sarea și sărurile de potasiu și magneziu din România.** Ed. tehnică — București 1981, 247 pag.

Cartea prezintă într-o formă sintetică datele esențiale care interesează specialiștii din cercetarea geologică, exploatare, prepararea și valorificarea sării și sărurilor de potasiu și magneziu din România.

Pentru a se da o imagine asupra cadrului geologic de ansamblu și asupra importanței economice, sînt prezentate date privind răspîndirea sării și a sărurilor de potasiu și magneziu pe glob arătîndu-se că repartiția formațiunilor evaporitice a fost determinată în primul rînd de *evoluția tectonică a scoarței terestre*, iar principalele acumulări de sare sînt legate de *zonele geosinclinale ale globului*, cu depuneri groase de sedimente, spre deosebire de zonele de platforme (scuturi) unde depunerile sedimentare sînt mai subțiri sau cu lacune în sedimentare. Zonele geosinclinale vechi în care în diferitele perioade geologice, au avut loc depuneri de sare, sînt marcate în prezent de un adevărat brîu de sare al globului, cuprins între scuturile continentale nordice (nord-american euro-asiatic) și cele sudice (sud-american-afro-indo-australian). Bazinele salinogene de pe glob sînt prezentate în legătură cu unitățile structurale ale fiecărui conținut, scoțîndu-se astfel în evidență rolul pe care l-a jucat modificarea scoaței terestre în formarea acestora.

Asupra vîrstei sării din România se menționează existența unei sări vechi triasice în platforma moesică (Cîmpia Română) și a unei sări mai noi, miocenă (acvitaniană și tortoniană) în zona geosinclinalului carpatic. Pentru stabilirea vîrstei masivelor de sare s-au luat în considerare celelalte criterii: criteriul petrografic, potrivit căruia masivele de sare cu elemente exotice (extracarpatice) sînt de vîrstă acvitaniană, iar cele lipsite de aceste elemente petrografice sînt de vîrstă tortoniană, dat fiind că în timpul tortonianului catena șisturilor verzi din fața geosinclinalului carpatic era submersă și nu mai furniza aceste elemente exotice.

Sînt descrise, pentru prima dată, sistematic și pe unitățile structurale, principalele acumulări de sare din țară cu principalii parametri geologici. În același mod sînt tratate și acumulările de sare și săruri de potasiu și de magneziu din țară.

Problema breciei sării, cu rol important în stabilirea vîrstei masivelor de sare, mult discutate de geologi, este abordată de data aceasta de pe poziția criteriilor litologice, arătîndu-se pe de o parte incompatibilitatea coexistenței în același bazin a unei brecii sedimentare, cu formațiunea salină, iar pe de altă parte precizîndu-se că brecia sării reprezintă materialul provenit din brecifierea și budinarea stratelor de argile și gresii depuse sincron cu sarea.

Formațiunile miocene cu sare din cele trei bazine ale României (depresiunea precarpatică, depresiunea Transilvaniei și depresiunea Maramureșului) sînt corelate, peste granițe, cu formațiunile salinogene miocene din Subcarpații Ucrainei. Sînt prezentate metodele de exploatare a sărurilor, insistîndu-se asupra metodelor moderne mai eficiente, cum este, spre exemplu, metoda de exploatare cu camere mici și pilieri pătrați și cu mecanizarea întregului proces de extracție. Sînt descrise, de asemenea, tehnologiile de construire a rezervoarelor subterane în masivele de sare, cu perspective de dezvoltare și la noi în țară.

O atenție deosebită se dă tehnologiilor de preparare a sărurilor de potasiu și magneziu ținîndu-se seama de dificultățile pe care le prezintă compoziția complexă a sărurilor din România, subliniindu-se necesitatea adaptării cercetării tehnologice la condițiile reale de zăcămînt și la compoziția complexă a masei minerale. Astfel se arată necesitatea de a se face exploatarea selectivă a zăcămîntului pentru a se elimina în bună parte argila care îngreunează prepararea. Prin aplicarea de procedee tehnologice simple cu consum energetic redus și prin recuperarea componentelor utile mai importante, se arată că se poate realiza valorificarea sărurilor de potasiu și magneziu de la noi, în condiții economice.

Din prezentarea materialului rezultă că, în România există circa 200 de masive de sare, dintre care unele cu sare de calitate superioară, cu rezerve practic inepuizabile și în condiții avantajoase de exploatare. De asemenea se cunosc 16 acumulări de săruri de potasiu și magneziu, cu un volum de circa 2 (două) mrd.t rocă potasfieră, la un conținut mediu de peste 7% K_2O.

Lucrarea demonstrează posibilitatea unei valorificări economice, fapt ce îi mărește valoarea. Experiența îndelungată acumulată de autori prin studiu și practică în minele de sare și cele *experimentale* de potasiu sînt o garanție a autenticității teoriilor și propunerilor făcute.

Cartea se adresează atît specialiștilor din geologie, minerit și preparare, cît și tuturor cititorilor (cadre didactice, studenți etc.) care sînt dornici să cunoască problemele științifice și practice legate de cercetarea și valorificarea zăcămintelor de sare, săruri de potasiu și magneziu din țara noastră.

A. CONSTANTINESCU

cronică

Conferință tehnico-științifică „Sisteme de conducere a industriei chimice cu microprocesoare"

Iambol — R.P. Bulgaria, decembrie 1981

În perioada 10—11 decembrie 1981, în orașul Iambol—R. P. Bulgaria s-a desfășurat Conferința națională tehnico-științifică cu asistență internațională pe tema „Sisteme de conducere a industriei chimice cu microprocesoare". Aceasta a fost organizată de Consiliile tehnico-științifice din Bulgaria: și Consiliul chimiei și al industriei chimice, Ministerul Industriei Chimice, Institutul central de tehnologie chimică din Sofia și Ministerul Construcțiilor de Mașini și Electronică.

Conferința a avut drept obiectiv principal precizarea stadiului actual și al perspectivelor de dezvoltare imediată a sistemelor cu microprocesor utilizate la conducerea proceselor tehnologice din industria chimică bulgară. S-a urmărit și un schimb de experiență la nivelul țărilor membre ale C.A.E.R.

Au participat specialiști din R. P. Bulgaria, precum și invitați din țări membre ale C.A.E.R., atît din partea producătorilor de echipamente, cît și din partea utilizatorilor. Au fost prezenți conducători din ministerele R. P. Bulgaria interesate (miniștri adjuncți, directori), directori generali și directori din institute de cercetare științifică și laboratoare de profil, directori de centre de calcul, directori de mari combinate etc.

I. Prima zi a Conferinței a fost consacrată comunicărilor specialiștilor bulgari, dintre care se reține:

- Tendințe în dezvoltarea automatizării industriei chimice — L. Golemanov și un colectiv din M.I.Ch.
- Sistem de microprocesor numeric pentru automatizarea complexă a producției de DMT la Combinatul chimic „D. Dimov" — L. Golemanov, V. Anghelov, B. Baharov, G. Nieiforov, I. Toșev.
- Conducerea în regim supervizor a procesului de oxidare la producerea DMT — M. B. Hadjiiski, K. P. Boșnakov, D. G. Anghelov, G. D. Krister, T. B. Popov, S. G. Karaghiozov.
- Program complex de automatizare a proceselor tehnologice continue — I. Dikov și un colectiv de la laboratorul central de automatizare de pe lîngă M.I.Ch.
- IZOTROM-ul, sistem cu microprocesor pentru prelucrarea datelor obținute de la analizatoare cromatografice — I Dikov, I. Mitov.
- Programe tip, realizate în cod mașină pentru automatul programabil „PROGRAMA 700" — E. Hristov, T. Dragoev.
- Metodă de comandă a sistemelor de conducere directe cu ajutorul automatelor programabile — I. Sbev, M. Marinov, V. Karakolev.
- Anexele echipamentului „PROGRAMA 700" — în configurația unui sistem de conducere în industria chimică — K. Spasov, S. Grîbov, R. Kurtașev, M. Kamenov, L. Ioțov.
- Mijloace locale pentru supravegherea parametrilor în sistemele de reglare a proceselor de producție — D. Andreev, T. Alexandrov, H. Moskov, V. Hristov, K. Genov.
- Sistem cu microprocesor pentru conducerea unui model fizic al unui obiect hidrodinamic — S. Donkov, N. Iordanov, T. Gheorghiev, K. Velev, S. Stoianov.
- Sistem cu microprocesor pentru comanda unui agregat în exploatare — S. Tonkov, I. Iordanov, T. Gheorghiev, S. Stoianov, K. Velev.
- Sistem cu microprocesor pentru conducerea instalației de polietilenă de î.p. la Combinatul NEFTOCHIM din Burgaz — I. Bajov, S. Stoianov, I. Skenderov, T. Djubrailov, T. Dimov, S. Danev, P. Djambov, S. Dekalo.
- Sisteme microprocesor pentru culegerea și prelucrarea datelor tip „PCELA".
- Sistem numeric descentralizat pentru conducerea proceselor tehnologice continue — B. Popov, E. Sapunjiev, H. Sofianski, V. Kișkelov, M. Kaferski.
- Instalație pentru supravegherea obiectului condus bazată pe familia microprocesoarelor modulare „RUVO" — I. Siskov, T. Ghemov, L. Mirev.
- Regulator numeric multicanal utilizat la conducerea proceselor tehnologice continue — E. Sapundjiev, V. Popov, H. Sofianski.
- Sistem microprocesor pentru controlul periculozității gazelor toxice — E. Ghenov, I. Kojuharov, I. Ivanov, R. Rusev, K. Jeleazkov.
- Sistem cu microprocesor pentru conducerea proceselor tehnologice în Combinatul chimic din Stara Gora — B. Jeleaskov, S. Kortezov, A. Veselinov, V. Pulgeiev.
- Sistem cu microprocesor pentru controlul și contorizarea energiei electrice la întreprinderi industriale — B. Jeleazkov, A. Nicolov, Ia. Danov.
- Funcțiunile și atribuțiile unui centru de calcul tehnic comun pe platformă — colectiv din M.I.Ch.
- Analiza fiabilității unor sisteme descentralizate de conducere cu microprocesor — L. Golemanov, V. Angelov, V. Baharov, G. Nikiforov.
- Etape importante în stadiul și proiectarea sistemelor de conducere cu microprocesor — G. Dragonov.
- Școlarizare pe probleme de „hard" a microprocesoarelor și de sisteme de conducere cu microprocesoare — I. S. Bojov, T. F. Ivanov, P. A. Bairov.
- Sistemul de calcul IZOT 470 RS în configurație extinsă—I. Mitov, N. Atanasov.

II. În ziua următoare au prezentat comunicări invitații din țările membre ale C.A.E.R., reprezentînd atît producătorii, cît și utilizatorii de sisteme cu microprocesor.

Au prezentat comunicări cu privire la realizarea microprocesoarelor în țările respective delegații întreprinderiilor ROBOTRON — R. D. Germană și VIDEOTON — R. P. Ungară.

Cu privire la utilizarea microprocesoarelor în industria chimică au prezentat comunicări specialiști din R. P. Ungară și R. S. România.

Prof. dr. Eugeniu Niculescu-Mizil, directorul Centrului de calcul al industriei chimice din R. S. România, a prezentat comunicarea intitulată „Producerea microprocesoarelor în R. S. România și utilizarea lor în industria chimică. Realizări și perspective". În referat s-au subliniat sarcinile de partid și de stat în domeniul dezvoltării industriei electronice și a producerii de microprocesoare, insistînd asupra modului cum sînt sau vor fi utilizate microprocesoarele în conducerea proceselor tehnologice chimice și petrochimice (de producere a amoniacului, a cauciucului, de sinteză organică fină etc.), precum și asupra elementelor de eficiență tehnică, tehnologică și economică a utilizării lor. Conferința a scos în evidență preocuparea deosebită acordată de specialiști introducerii sistemelor de conducere cu microprocesor. Au fost demonstrate posibilitățile acestora, problemele încă în studiu, problemele care mai trebuie abordate și perspectivele lor.

Continua modernizare a tehnologiilor și a instalațiilor de producție din industria chimică, impusă de imperativul creșterii indicatorilor (eficiență, capacitate de producție, productivitate, caracteristici fizico-chimice etc.) a condus în ultima perioadă la procese tehnologice din cele mai complexe, care implică sisteme de conducere tot atît de complexe. Legat de aceasta perspectivele dezvoltării sistemelor de conducere evoluează pe următoarele două direcții principale:

— dezvoltarea posibilităților funcționale asigurate de sistemele de calcul, legată de dezvoltarea bazei tehnice (hard-ul);

— dezvoltarea concepției sistemelor ca atare, adaptarea structurilor ierarhizate și a arhitecturilor modulare pe bază de microprocesoare.

Conferința a subliniat tendința comună pe plan mondial privind dezvoltarea conducerii proceselor tehnologice ale industriei chimice în anii imediat următori, pe seama creșterii automatizării complexe prin folosirea tot mai largă a sistemelor de conducere a proceselor tehnologice bazate pe microprocesoare.

ARIADNA GHEORGHIU

SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
NICOLAE BĂRBULESCU
EMILIA BRAD
ANA SÎNTĂMARIAN
CORNEL OPREA
ANA AVRAMESCU
MARIA PETCU

Insecticide N-metilcarbamice

C.Z. 625.95

Lucrarea prezintă unele date referitoare la sinteza și spectrele RMN a nouă insecticide N-metilcarbamice: UC 10854, Propoxur, Carbanolat, Aminocarb, Dowco 139, Mercaptodimethur, Carbaril, UC 8454 și Aldicarb. De asemenea se dau date referitoare la intermediarii lor și date referitoare la spectrele RMN ale intermediarilor Aldicarbului.

Some data about the syntheses and NMR spectra of nine N-methyl-carbamic insecticides: UC 10854, Propoxur, Carbanolat, Aminocarb, Dowco 139, Mercaptodimethur, Carbaril, UC 8454 and Aldicarb, are presented. There are also data reviewed about the syntheses of their intermediates and about the NMR spectra of the intermediates of Aldicarb.

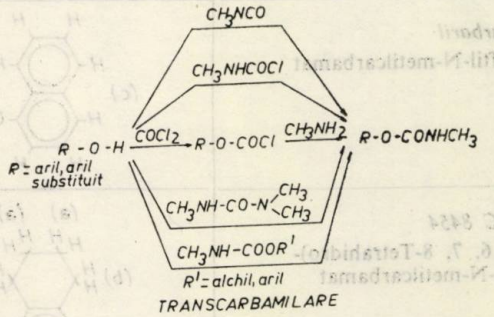
Излагаются некоторые данные о синтезе и ЯМР анализе девяти N-метилкарбамовых инсектицидов: UC 10854, Propoxur, Carbanolat, Aminocarb, Dowko 139, Mercaptodimethur, Carbaril, UC 8454 и Aldicarb. Делается также обзор синтеза промежуточных продуктов, использованных в синтезе этих инсектицидов, а также ЯМР спектров промежуточных продуктов синтеза Aldicarb.

Insecticidele N-metilcarbamice sînt esteri ai acidului N-metilcarbamic ($H_3CNH-COOH$) cu fenoli și oxime. Ele au acțiune anticolinesterazică, sînt toxice pentru toate animalele și formează un grup important de insecticide. N-metilcarbamații fenolilor și oximelor sînt substanțe solide cristalizate, incolore, cînd sînt în stare pură, stabile pînă la circa 100°C, peste care se descompun termic, mai ales, în prezență de săruri metalice. Sînt foarte puțin solubile în apă și în benzină, dar se dizolvă relativ ușor în solvenți polari, ca alcoolul și acetona. Se hidrolizează cu formare de metilamină, bioxid de carbon, fenol sau oximă. În emulsie sau în suspensie apoasă neutră N-metilcarbamații sînt relativ stabili și pot fi utilizați sub această formă la combaterea insectelor dăunătoare. Sînt utilizate, mai ales cele foarte toxice, și sub formă de granule impregnate.

În organismul animal timpul lor de remanență este foarte scurt. Din doza de insecticid N-metilcarbamic administrat 70—80% se elimină în mod obișnuit în 24 de ore, mai ales, prin urină. Sînt metabolizați prin mecanisme hidrolitice și oxidative, iar metaboliții rezultați sînt eliminați sub formă conjugată cu acid glucuronic sau acid sulfuric. Unii metilcarbamați sînt eliminați sub formă conjugată directă, ca N-glucuronide. Hidroliza grupării carbamice în organism are drept efect scăderea considerabilă a toxicității lor. Metaboliții metilcarbamaților, formați prin oxidare, însă, pot fi mai mult sau mai puțin toxici decît produsul inițial [1—10].

Chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, chim. EMILIA BRAD, ing. ANA SÎNTĂMĂRIAN, ing. CORNEL OPREA, chim. ANA AVRAMESCU și chim. MARIA PETCU, Institutul de cercetări pesticide — București.

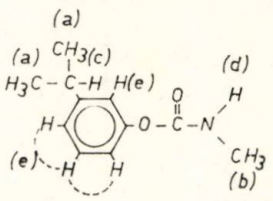
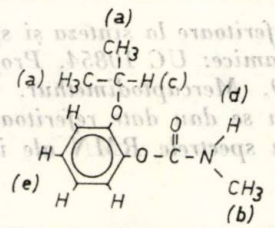
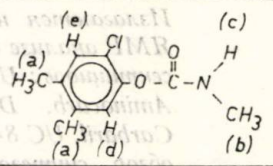
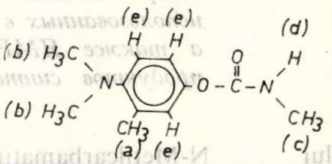
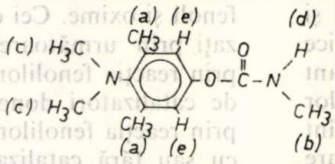
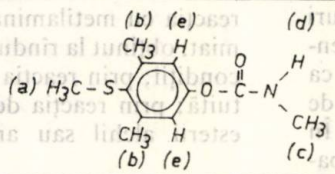
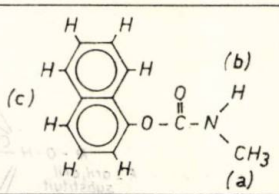
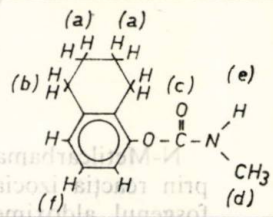
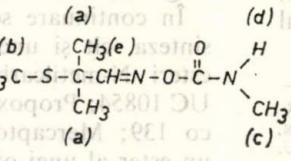
N-Metilcarbamații importanți sînt cei derivați de la fenoli și oxime. Cei derivați de la fenoli pot fi sintetizați prin următoarele metode, (conform schemei): prin reacția fenolilor cu metilizocianatul, în prezență de catalizatori donori de electroni, ca trietilamina; prin reacția fenolilor cu clorura de N-metilcarbamoil cu sau fără catalizator sau acceptor de HCl; prin reacția cu metilamină a intermediarului aril-cloroformiat, obținut la rîndul său din fenol și fosgen în diverse condiții; prin reacția fenolilor cu ureea trimetilsubstituită; prin reacția de transcarbamilare a fenolilor cu esterii alchil sau aril-N-metilcarbamici:



N-Metilcarbamații oximelor pot fi sintetizați numai prin reacția izocianaților cu oximele. La reacția cu fosgenul, aldoximele formează ușor nitrili.

În continuare se redau unele aspecte privind atît sinteza, cît și unele date de RMN, referitoare la 8 esteri N-metilcarbamici ai unor fenoli, și anume: UC 10854; Propoxur; Carbanolat; Aminocarb; Dowco 139; Mercaptodimethur; Carbaril; UC 8454, și un ester al unei oxime — Aldicarb.

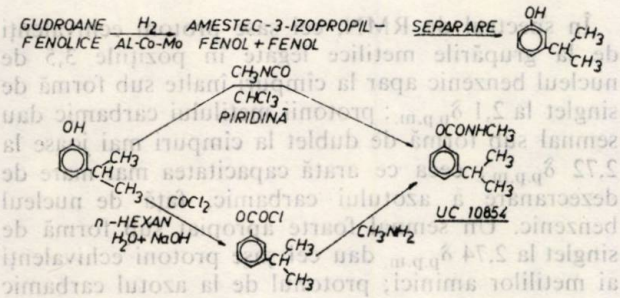
Tabelul 1

Denumirea produsului	Formula de structură	δ p.p.m.	Multiplicitate semnal	$J_{(cps)}$
1. UC 10854 3-Izopropilfenil-N-metil carbamat		(a) 1,23 (b) 2,74 (c) 2,88 (d) 5,4 (e) 6,8—7,4	dublet dublet multiplet nerezolvat multiplet	7 5 7
2. Propoxur 2-Izopropoxifenil-N-metil carbamat		(a) 1,3 (b) 2,78 (c) 4,48 (d) 5,4 (e) 6,8—7,3	dublet dublet multiplet nerezolvat multiplet	6 5 6
3. Carbanolat 3,4-Dimetil-6-clorfenil-N-metil carbamat		(a) 2,17 (b) 2,8 (c) 5,3 (d) 6,93 (e) 7,13	singlet dublet semnal nerezolvat singlet singlet	5
4. Aminocarb 3-Metil-4-dimetilaminofenil-N-metil-carbamat		(a) 2,3 (b) 2,6 (c) 2,75 (d) 5,4 (e) 6,9	singlet singlet dublet nerezolvat multiplet	5
5. Dowco 139 3,5-Dimetil-4-dimetilamino-fenil-N-metil-carbamat		(a) 2,1 (b) 2,72 (c) 2,74 (d) 5,2 (e) 6,7	singlet dublet singlet nerezolvat singlet	5
6. Mercaptodimethur 3,5-Dimetil-4-metil-mercaptofenil-N-metil-carbamat		(a) 2,07 (b) 2,52 (c) 2,76 (d) 5,3 (e) 6,87	singlet singlet dublet nerezolvat singlet	5
7. Carbaril 1-Naftil-N-metilcarbamat		(a) 2,7 (b) 5,3 (c) 7,2—8	dublet nerezolvat multiplet	5
8. UC 8454 1-(5, 6, 7, 8-Tetrahidro)-naftil-N-metilcarbamat		(a) 1,75 (b) 2,6 (c) 2,8 (d) 2,75 (e) 5,3 (f) 6,8—7,1	multiplet singlet larg singlet larg dublet nerezolvat multiplet	5
9. Aldicarb 2-Metil-2-(metiltio)-propanal-0-(metilcarbamoil)-oximă		(a) 1,46 (b) 1,97 (c) 2,90 (d) 6,25 (e) 7,54	singlet singlet dublet nerezolvat singlet	5

Semnalele date de rezonanța magnetică protonică a celor nouă pesticide N-metilcarbamice sînt prezentate în tabelul 1 [15]. Ele sînt date de compuși cu structură generală $R-OCO-NHCH_3$. În toate spectrele de RMN ale celor 9 compuși, semnalul protonilor CH_3 legat de NH apare ca dublet la 2,7—2,9 $\delta_{p.p.m.}$, avînd constanta de cuplaj $J_{CH_3-NH} = 5$ cps. Celelalte date RMN se redau pentru fiecare produs în parte.

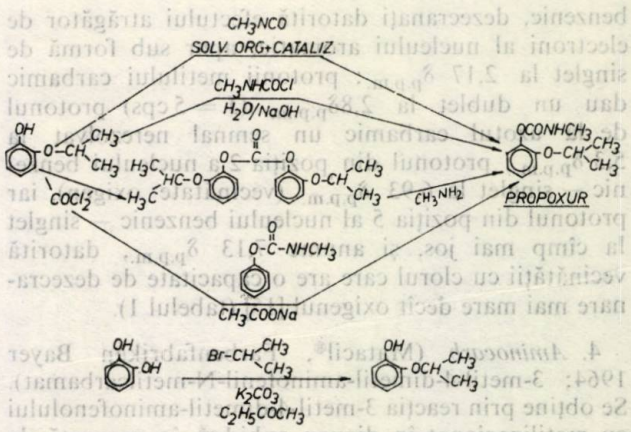
1. *UC 10854* (Hercules AC 5727; 3-izopropilfenil-N-metilcarbamat). Se obține direct din 3-izopropilfenol cu metilizocianat în cloroform, în prezență de piridină-catalizator, sau prin reacția cu metilamină a intermediarului 3-izopropilfenolcloroformiatului obținut din 3-izopropilfenol cu fosgen, în mediu heterogen apă/*n*-hexan, în prezență de hidroxid de sodiu, acceptor de acid clorhidric [11—13]. 3-Izopropilfenolul se poate obține, împreună cu fenolul, din gudroane fenolice, prin hidrogenare în prezență de catalizator Al—Co—Mo și separare ulterioară [14]

În spectrul de RMN cei șase protoni metilici de la gruparea izopropil apar la $\delta_{p.p.m.} = 1{,}23$ sub formă de dublet — cuplare cu CH — cu o constantă de



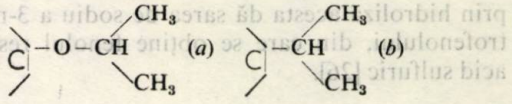
cuplaj $J_{cps} = 7$; protonii metilului carbamic, dezecranați de gruparea carbamică, apar ca dublet — cuplare cu NH, la 2,74 $\delta_{p.p.m.}$ ($J_{cps} = 5$); protonul grupării CH din izopropil apare ca multiplet — cuplare cu 6 protoni metilici la 2,88 $\delta_{p.p.m.}$ ($J_{cps} = 7$); protonul azotului carbamic apare ca semnal nerezolvat la 5,4 $\delta_{p.p.m.}$ — dezecranare puternică produsă de N și protonii aromatici-multiplet între 6,8 și 7,4 $\delta_{p.p.m.}$ [15] (tabelul 1).

2. *Propoxur* (Unden®, Suncide®, Baygon®, Blattanex®, Tugon®; 2-izopropoxifenil-N-metilcarbamat). Se obține: prin reacția 2-izopropoxifenolului cu metilizocianat în dioxan, în prezență de trietilamină — catalizator — [16], sau în toluen în prezență de octanoat stanos — catalizator — [17]; prin reacția 2-izopropoxifenolului cu clorură de metilcarbamoil în mediu alcalin apos [18]; prin reacția 2-izopropoxifenolului cu fosgenul în mediu eterogen acvobenzenic în prezență de $NaOH/Na_2CO_3$ cu formarea intermediarului lor bis-(2-izopropoxifenil)carbonatului și reacția acestuia în mediu de apă benzen cu metilamina [19]; prin reacția la 105—110°C a 2-izopropoxifenolului cu fenil-N-metilcarbamatul, în prezență de acetat de sodiu [19]. 2-Izopropoxifenolul se obține prin reacția 1,2-dihidroxibenzenului cu bromură de izopropil în cetone la reflux, în prezență de carbonat de potasiu [17].



În spectrul de RMN, cei șase protoni echivalenți de la metilii grupării izopropoxi dau un semnal sub formă de dublet la 1,3 $\delta_{p.p.m.}$ cu o constantă de cuplaj de 6 cps (tabelul 1). Semnalul protonilor metilului carbamic apare sub formă de dublet la 2,78 $\delta_{p.p.m.}$ ($J_{cps} = 5$); protonul carbonului terțiar de la gruparea izopropoxi dă un multiplet la 4,48 $\delta_{p.p.m.}$ ($J_{cps} = 6$); hidrogenul azotului carbamic dă un semnal nerezolvat la 5,4 $\delta_{p.p.m.}$ și, în fine, hidrogenii nucleului benzenic dau un semnal multiplet situat între 6,8—7,3 $\delta_{p.p.m.}$ [15].

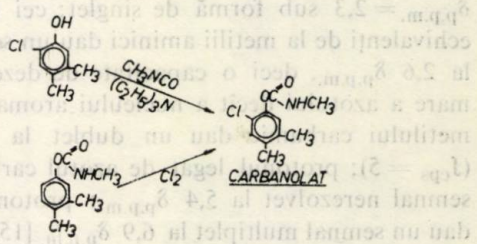
Făcînd o comparație între valorile semnalelor date de protonii grupării $CH(CH_3)_2$ la propoxur și la UC 10854, se constată că diferența de vecinătate chimică (*a*) față de (*b*) se face simțită, în special, la



semnalul protonului CH, care, la propoxur, apare la 4,48 $\delta_{p.p.m.}$ la cîmpuri mult mai joase decît la UC 10854, la 2,88 $\delta_{p.p.m.}$, datorită capacității de dezecranare mult mai mari a oxigenului față de nucleul aromatic. Dezecranarea produsă de oxigen la hidrogenii grupărilor metil este slabă, dovadă că valoarea semnalului protonilor metilici de la propoxur $\delta_{p.p.m.} = 1{,}3$ este apropiată de cea de la UC 10854 $\delta_{p.p.m.} = 1{,}23$.

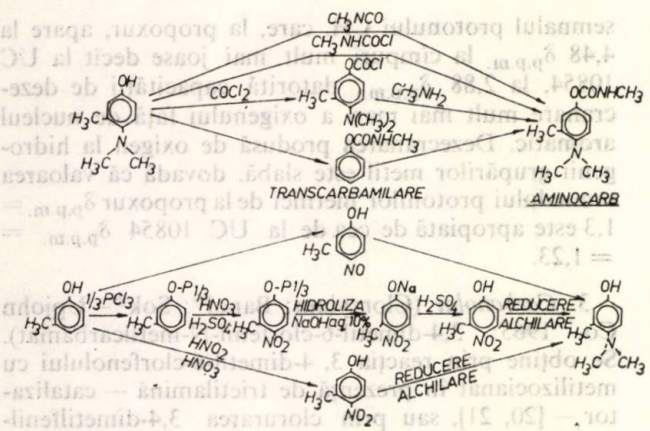
3. *Carbanolat* (Clorxylam; Banol®; Sok®—Upjohn Co. 1965; 3,4-dimetil-6-clorfenil-N-metilcarbamat). Se obține prin reacția 3, 4-dimetil-6-clorfenolului cu metilizocianat în prezență de trietilamină — catalizator — [20, 21], sau prin clorurarea 3,4-dimetilfenil-N-metilcarbamatului [21].

În spectrul de RMN cei șase protoni echivalenți din grupările metil, legate în pozițiile 3, 4 de nucleul



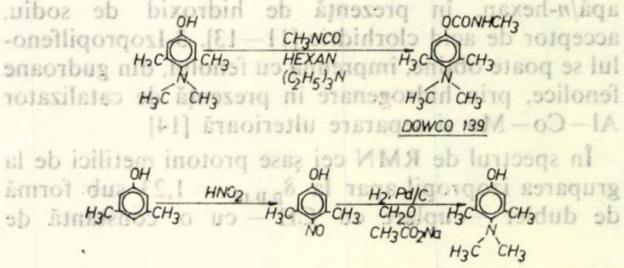
benzenic, dezecranați datorită efectului atrăgător de electroni al nucleului aromatic, apar sub formă de singlet la 2,17 $\delta_{p.p.m.}$; protonii metilului carbamic dau un dublet la 2,8$\delta_{p.p.m.}$ (J = 5 cps) protonul de la azotul carbamic un semnal nerezolvat la 5,3 $\delta_{p.p.m.}$; protonul din poziția 2 a nucleului benzenic — singlet la 6,93 $\delta_{p.p.m.}$ (vecinătate oxigen), iar protonul din poziția 5 al nucleului benzenic — singlet la cîmp mai jos, și anume 7,13 $\delta_{p.p.m.}$, datorită vecinătății cu clorul care are o capacitate de dezecranare mai mare decît oxigenul [15] (tabelul 1).

4. *Aminocarb* (Matacil®, Farbenfabriken Bayer 1964; 3-metil-4-dimetil-aminofenil-N-metilcarbamat). Se obține prin reacția 3-metil-4-dimetil-aminofenolului cu metilizocianat în dioxan anhidru, în prezență de trietilamină — catalizator — [22, 23], sau cu clorura de metilcarbamoil [22, 23]; prin reacția de transcarbamilare a 3-metil-4-dimetilaminofenolului cu fenil-N-metilcarbamatul [22, 23]; prin reacția cu metilamina a 3-metil-4-dimetil-aminofenilcloroformiatului, intermediar obținut din 3-metil-4-dimetilaminofenol și fosgen [22, 23]. 3-Metil-4-dimetilaminofenolul se poate obține prin reducerea și alchilarea 3-metil-4-nitrozofenolului sau a 3-metil-4-nitrofenolului. 3-Metil-4-nitrozofenolul se obține prin reacția 3-metilfenolului cu nitritul de sodiu, în soluție apoasă, în prezență de acizi [24]. 3-Metil-4-nitrofenolul se obține impurificat cu *o*-nitro și dinitro-derivat, prin nitrarea cu amestec de acid azotos — acid azotic a 3-metilfenolului [25]. 3-Metil-4-nitrofenolul se mai obține din 3-metilfenol, care prin reacție cu triclorura de fosfor dă fosfitul corespunzător; acesta, prin nitrare cu amestec sulfo-nitric, dă 3-metil-4-nitrofenilfosfit; prin hidroliză acesta dă sarea de sodiu a 3-metil-4-nitrofenolului, din care se obține fenolul respectiv cu acid sulfuric [26].



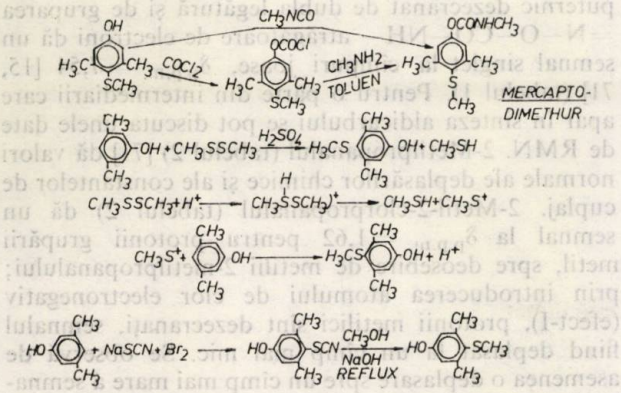
În spectrul de RMN cei trei protoni ai metilului legat în poziția 3 a nucleului benzenic apar la $\delta_{p.p.m.} = 2,3$ sub formă de singlet; cei șase protoni echivalenți de la metilii aminici dau un semnal singlet la 2,6 $\delta_{p.p.m.}$, deci o capacitate de dezecranare mai mare a azotului decît a nucleului aromatic; protonii metilului carbamic dau un dublet la 2,75 $\delta_{p.p.m.}$ ($J_{cps} = 5$); protonul legat de azotul carbamic dă un semnal nerezolvet la 5,4 $\delta_{p.p.m.}$; protonii aromatici dau un semnal multiplet la 6,9 $\delta_{p.p.m.}$ [15] (tabelul 1).

5. *Dowco 139* (Zectran®; 3,5-dimetil-4-dimetil-aminofenil-N-metilcarbamat). Se obține prin reacția 3,5-dimetil-4-dimetilaminofenolului cu metilizocianat în hexan, în prezență de trietilamină—catalizator— [27, 28]. 3,5-Dimetil-4-dimetilaminofenolul se obține prin reducerea și alchilarea 3,5-dimetil-4-nitrozofenolului cu hidrogen și catalizator Pd pe cărbune și în prezență de formaldehidă și acetat de sodiu [27]. 3,5-Dimetil-4-nitrozofenolul se obține prin substituția electrofilă a 3,5-dimetilfenolului cu acid azotos. Acidul azotos reacționează în poziția 4 cu randament mare, în timp ce acidul azotic favorizează reacția în poziția 2 [29].



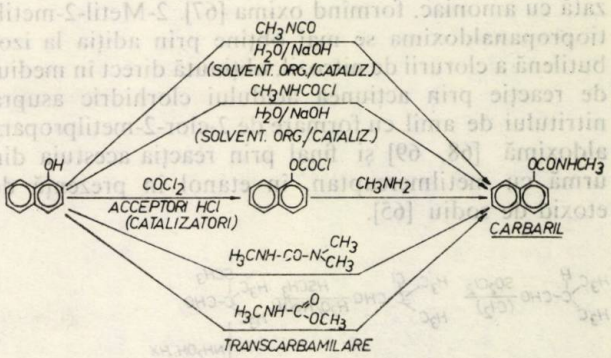
În spectrul de RMN, cei șase protoni echivalenți de la grupările metilice legate în pozițiile 3,5 de nucleul benzenic apar la cîmpuri înalte sub formă de singlet la 2,1 $\delta_{p.p.m.}$; protonii metilului carbamic dau semnal sub formă de dublet la cîmpuri mai joase la 2,72 $\delta_{p.p.m.}$, ceea ce arată capacitatea mai mare de dezecranare a azotului carbamic, față de nucleul benzenic. Un semnal foarte apropiat sub formă de singlet la 2,74 $\delta_{p.p.m.}$ dau cei șase protoni echivalenți ai metililor aminici; protonul de la azotul carbamic dă un semnal nerezolvat la o valoare normală de 5,2 $\delta_{p.p.m.}$; protonii aromatici dau un semnal sub formă de singlet la 6,67 $\delta_{p.p.m.}$ [15] (tabelul 1).

6. *Mercaptodimethur*. (Mercapturon, Bayer 37344, Mesurol®; 3,5-dimetil-4-metil-tio-fenil-N-metilcarbamat). Se obține prin reacția 3,5-dimetil-4-metil-tiofenolului cu metilizocianat, la reflux [30], sau prin reacția 3,5-dimetil-4-metiltiofenilcloroformiatului în toluen cu metilamină [31]. 3,5-Dimetil-4-metiltiofenolul se sintetizează din 3,5-dimetilfenol cu dimetilsulfură, la cald, în prezență de catalizatori acizi cu un randament de 68% față de fenol [32]. Mecanismul probabil pentru această cataliză acidă ar fi coordinarea catalizatorului de către disulfură, urmată de scindarea legăturii sulf—sulf și formarea unui intermediar foarte reactiv de ion sulfoniu [33—35], care, prin atac electrofil al nucleului aromatic, formează 3,5-dimetil-4-metiltiofenol și regenerează catalizatorul. 3,5-Dimetil-4-metiltio-fenolul se mai obține prin reacția 3,5-dimetilfenolului cu dimetilsulfură, în prezență de catalizatori acizi sulfonici, de exemplu acid fenilsulfonic [36].3,5-Dimetil-4-metiltiofenolul se mai obține, de, asemenea din 3,5-dimetil-4-(tiocianato)-fenol, prin reacție cu metanol, în prezență de NaOH la reflux (60—70°C) timp de 4 ore [37]. 3,5-Dimetil-4-(tiocianato)-fenolul se obține din 3,5-dimetilfenol, sulfocianură de sodiu și brom în metanol [38].



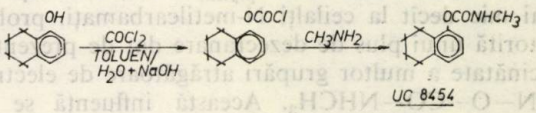
În spectrul de RMN, protonii metilului legat de sulf dau un semnal sub formă de singlet la 2,07 $\delta_{p.p.m.}$; cei şase protoni de la grupările metilice, legate în poziţiile 3,5 de nucleul benzenic dau un singlet la 2,52 $\delta_{p.p.m.}$, iar protonii metilului, legat de azotul carbamic, dau un dublet la 2,76 $\delta_{p.p.m.}$ ($J_{cps} = 5$). Capacitatea de dezecranare a protonilor metilici legaţi de diverse grupări descreşte în sensul $N_{carbamic} >$ nucleu benzenic $>$ S. Protonul legat de azotul carbamic dă un singlet la 5,3 $\delta_{p.p.m.}$ şi, în sfîrşit, protonii din poziţiile 2,6 ale nucleului benzenic — un singlet la 6,87 $\delta_{p.p.m.}$ [15] (tabelul 1).

7. *Carbaril* (Sevin®, 1-naftil-N-metilcarbamat). Se obţine prin reacţia 1-naftolului cu metilizocianatul, în solvent inert, la 20—80°C [39], în eter în prezenţă de trietilamină — catalizator —, la temperatura ambiantă [40], în soluţie apoasă alcalină, sau în emulsie apoasă [41], în toluen în prezenţă de Amberlyst A-21 — catalizator [42], în benzen în prezenţă de trietilamină [43], pe diverse granule [44]; prin reacţia 1-naftolului cu clorura de metilcarbamoil în solvenţi organici neutri la temperaturi ridicate, în prezenţă de catalizatori ca $SnCl_4$, $MgSO_4$ şi acetat de sodiu [45], în soluţie alcalină apoasă la 10—15°C la *p*H 10—12 [18]; prin reacţia 1-naftolului cu clorura de metilcarbamoil alimentată direct dintr-un reactor (metilamină + fosgen la 200—275°C) [46]; prin reacţia 1-naftolului cu clorura de metilcarbamoil în ligroină, la 60—70°C [47]; prin reacţia 1-naftilcloroformiatului cu metilamina [48—52]. 1-Naftilcloroformiatul se obţine din 1-naftol cu fosgen în prezenţă de baze terţiare [53], în mediu apă—toluen, în prezenţă de NaOH, ca acceptor de HCl [48—51, 54—55], în tetralină, anhidră la 120—25°C, în prezenţă de N,N-dimetilanilină—catalizator [56], în hidrocarburi alifatice, în prezenţă de cantităţi stoichiometrice de N,N-dimetilanilină ca acceptor de HCl [52], în solvenţi organici în prezenţă de trialchilamine ca acceptoare de HCl [57], în prezenţă de dimetilformamidă sau tetrametiluree—catalizatori—[58, 62]. 1-Naftil-N-metilcarbamatul se obţine prin procedeul continuu din 1-naftil-cloroformiat şi metilamină în sistem bifazic apă alcalinizată/dicloretan [59]. 1-Naftil-N-metilcarbamatul se obţine prin reacţia dintre 1-naftol şi trimetiluree [60] şi prin transcarbamilare între 1-naftol şi N-metilcarbamatul de metil [61].



În spectrul RMN al carbarilului există trei semnale distincte: un dublet la $\delta_{p.p.m.} = 2,7$ dat de protonii metilului carbamic ($J_{cps} = 5$), un semnal nerezolvat la 5,3 $\delta_{p.p.m.}$ dat de protonul legat de azotul carbamic şi, în fine, un semnal multiplet la 7,2—8 $\delta_{p.p.m.}$ [15] (tabelul 1).

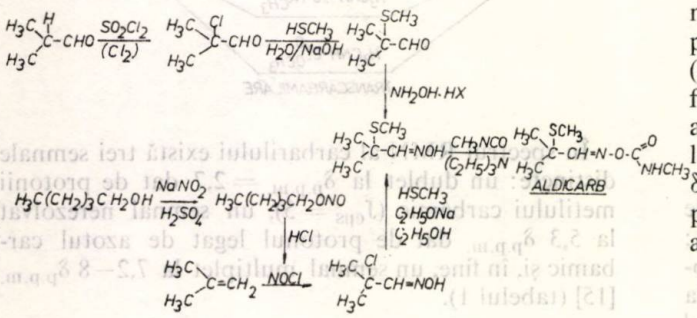
8. *UC 8454* [1-(5, 6, 7, 8-tetrahidro)-naftil-N-metilcarbamat]. Se obţine prin reacţia cu metilamina a 1-(5, 6, 7, 8-tetrahidro)-naftilcloroformatului. Acesta din urmă se sintetizează din 1-(5, 6, 7, 8-tetrahidro)-naftol cu fosgen, în sistem bifazic toluen/apă alcalinizată [50]. UC 8454 are un spectru de RMN mai interesant



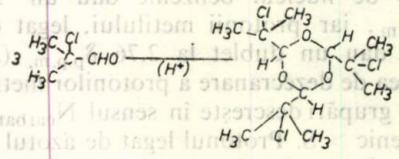
decît carbarilul datorită hidrogenării sale parţiale. La cîmpurile cele mai înalte dau semnale multiplet la $\delta_{p.p.m.} = 1,75$ cei patru protoni echivalenţi din poziţiile 6 şi 7 ale nucleului tetrahidronaftalenic; apoi la $\delta_{p.p.m.} = 2,6$ apare sub formă de singlet larg semnalul celor doi protoni din poziţia 5, la care este evidentă acţiunea de dezecranare a ciclului aromatic învecinat; la $\delta_{p.p.m.} = 2,8$ apare tot sub formă de singlet larg semnalul celor doi protoni din poziţia 8, la care, pe lîngă acţiunea de dezecranare produsă de nucleul aromatic învecinat, se adaugă în plus şi aceea — minimă — dată de oxigenul din poziţia 1. În rest, protonii metilului carbamic dau un dublet la $\delta_{p.p.m.} = 2,75$ ($J_{cps} = 5$), protonul legat de azotul carbamic dă un semnal nerezolvat la $\delta_{p.p.m.} = 5,3$, şi protonii aromatici — un semnal multiplet la 6,8—7,1 [15] (tabelul 1).

9. *Aldicarb* (Temik®, Ambush®, UC 21149, 2-metil-2-(metiltio)-propanal-0-(metilcarbamoil)-oximă). Se obţine prin reacţia 2-metil-2-(metiltio)-propanaldoximei cu metilizocianatul în prezenţă de catalizatori: compuşi organostanici, de exemplu diacetoxidibutilstaniu [63—65], amberlyst A-21, cu un randament de 90% [42], trialchilamine, cu un randament de 94% [44]; 2-metil-2-metiltiopropanaldoxima se obţine pornind de la 2-metilpropanal, care prin clorurare cu clorură de sulfuril [66] sau cu clor [70] dă 2-metil-2-clor-propanal, acesta cu metilmercaptan în soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, formează 2-metil-2-metiltiopropanal [67], care la rîndul său reacţionează cu sulfatul de hidroxilamină în suspensie apoasă neutrali-

zată cu amoniac, formînd oxima [67]. 2-Metil-2-metiltiopropanaldoxima se mai obține prin adiția la izobutilenă a clorurii de nitrozil, obținută direct în mediul de reacție prin acțiunea acidului clorhidric asupra nitritului de amil cu formare de 2-clor-2-metilpropanaldoximă [68, 69] și final prin reacția acestuia din urmă cu metilmercaptan, în etanol în prezență de etoxid de sodiu [65].

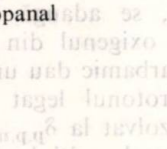


În spectrul de RMN al aldicarbului cei șase protoni ai metililor legați de carbon sînt cei mai ecranați și dau un singlet la $\delta_{p.p.m.} = 1{,}46$; protonii metilului legat de sulf, dezecranați slab de către acesta, dau un singlet la $\delta_{p.p.m.} = 1{,}97$; protonii metilului carbamic dau un semnal dublet la $\delta_{p.p.m.} = 2{,}9$, la cîmp ceva mai mic decît la ceilalți N-metilcarbamați, probabil datorită unui plus de dezecranare dat de prezența în vecinătate a multor grupări atrăgătoare de electroni: $=N-O-CO-NHCH_3$. Această influență se face simțită mai ales, la protonul azotului carbamic, care dă semnal nerezolvat la $\delta_{p.p.m.} = 6{,}25$, spre deosebire de protonul similar, care dă la ceilalți derivați carbamici prezentați înainte, un semnal între 5,2 și 5,4 $\delta_{p.p.m.}$. Protonul legat de carbonul aldoximic puternic dezecranat de dubla legătură și de gruparea $=N-O-CO-NH-$ atrăgătoare de electroni dă un semnal singlet la cîmpuri joase, $\delta_{p.p.m.} = 7{,}54$ [15, 71] (tabelul 1). Pentru o parte din intermediarii care apar în sinteza aldicarbului se pot discuta unele date de RMN. 2-Metilpropanalul (tabelul 2) [71] dă valori normale ale deplasărilor chimice și ale constantelor de cuplaj. 2-Metil-2-clorpropanalul (tabelul 2) dă un semnal la $\delta_{p.p.m.} = 1{,}62$ pentru protonii grupării metil, spre deosebire de metilii 2-metilpropanalului; prin introducerea atomului de clor electronegativ (efect-I), protonii metilici sînt dezecranați, semnalul fiind deplasat la un cîmp mai mic. Se observă de asemenea o deplasare spre un cîmp mai mare a semnalului protonului aldehidic, acesta apărînd la o valoare $\delta_{p.p.m.} = 9{,}3$ [71, 72]. La păstrare, în special, în prezență de acid clorhidric, 2-clor-2-metilpropanalul are tendință să trimerizeze [73].

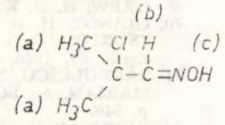
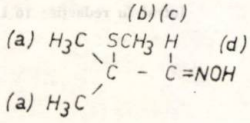


Protonii legați de atomii de carbon din ciclul trimerului dau semnalul ce apare la o valoare $\delta_{p.p.m.} = 5{,}04$, datorită unei dezecranări mai slabe provocate de oxigenul eteric (comparativ cu oxigenul aldehidic). Se poate evidenția dispariția în timp a semnalului protonului aldehidic pe măsura trimerizării monomerului [71]. 2-Metil-2-(metiltio)-propanalul (tabelul 2) [71] dă semnal la $\delta_{p.p.m.} = 1{,}4$ datorită protonilor metililor legați de carbon, această valoare fiind situată între valorile protonilor similari de la 2-metilpropanal și 2-clor-2-metilpropanal, valoare normală deoarece

Tabelul 2

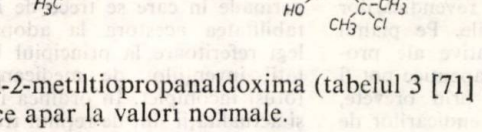
Denumirea produsului	Formulă de structură	$\delta_{p.p.m.}$	Multiplicitate semnal	$J_{(cp)}$
2-Metilpropanal		(a) 1,28 (b) 2,7 (c) 12,5	dublet multiplet singlet	5 5
2-Metil-2-clorpropanal		(a) 1,62 (b) 9,3	singlet singlet	— —
2-Metil-2-metiltiopropanal		(a) 1,4 (b) 1,92 (c) 9,1	singlet singlet singlet	— — —

Tabelul 3

Denumirea produsului	Formula de structură	$\delta_{p.p.m.}$	Multiplicitate semnal	$J_{(cps)}$
2-Metil-2-clor-propan-aldoximă		(a) 1,8 (b) 2,5 (c) 4,82	singlet singlet singlet	— — —
2-Metil-2-metiltio-propanaldoximă		(a) 1,5 (b) 2,06 (c) 9,60 (d) 7,62	singlet singlet singlet singlet	— — — —

$S-CH_3$ induce un efect de dezecranare mai mic decît al clorului. Al doilea semnal la $\delta_{p.p.m.} = 1,92$, dat de protonii metilului legat de sulf apare la cîmpuri mai joase decît cel dat de ceilalţi protoni metilici, datorită efectului de dezecranare al atomului de sulf. Protonul aldehidic apare la valori normale $\delta_{p.p.m.} = 9,1$ [71]. Pentru acest compus se mai indică următoarele valori: s 1,3; s 1,8; s 9,0 [72].

2-Clor-2-metilpropanaldoxima (tabelul 3) [71] dă semnale cu valori normale numai pentru protonii grupărilor metil. Pentru semnalele celorlalţi protoni valorile deplasărilor chimice sînt mult diferite, acest fapt datorîndu-se existenţei sale sub formă de dimer pentru care se propune o structură ciclică [71] şi care explică bine valorile acestor deplasări şi anume, deplasarea chimică de 2,5 p.p.m. pentru protonii grupei N—CH şi de 4,82 p.p.m. pentru protonii grupei N—OH [71]



2-Metil-2-metiltiopropanaldoxima (tabelul 3 [71] dă semnale ce apar la valori normale.

Concluzii

În lucrare s-au redat date privind sinteza şi spectrele de RMN pentru un număr de nouă insecticide N-metilcarbamice reprezentative. Din datele de literatură prezentate rezultă corelări între structura chimică şi spectrele de RMN. Faţă de stadiul actual al cercetărilor nu se pot stabili încă relaţii între caracteristicile spectrelor de RMN şi activitatea biologică a compuşilor prezentaţi, în afară, poate doar numai de eventuala relaţie între creşterea toxicităţii la aldicarb şi deplasarea la cîmp mai jos a semnalului protonului de la azotul carbamic din aldicarb, faţă de ceilalţi N-metilcarbamaţi.

Bibliografie

1. AVRAM, M. Antidăunători, Ed. Academiei, Bucureşti, 1974.
2. POPA, C. şi DRIMUŞ, R. Chimia produselor fitofarmaceutice. Ed. tehnică, Bucureşti, 1965.
3. WEGLER, R. Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpf ungsmittel. I. Springer Verlag, Berlin, 1970.
4. MELNIKOV, N. N. Chemistry of Pesticides. Springer Verlag, New York, 1971.
5. CORBETT, J. R. The Biochemical Mode of Action of Pesticides. Academic Press, London, 1974.
6. SITTIG, M. Pesticides Process Encyclopaedia. Noyes Data Corporation, Park Ridge, 1977.
7. KUHR, R. J. şi DOROUGH, H. W. Carbamate Insecticides. Chemistry, Biochemistry and Toxicology. CRC-Press, New York, 1976.
8. POPA, C. şi DRIMUŞ, R. Pesticide, III. C.D.I.C.P., Bucureşti, 1973.
9. CALVIN, M. M. Metabolism of Pesticides. Washington, 1969.
10. DOROUGH, H. H. J. Agr. Food Chem. **18**, 1970, p. 1015.
11. KILSHEIMER, J. R. şi HAYES, H. L. Brevet Anglia 852920, 1960.
12. KILSHEIMER, J. R. şi HAYES, H. L. Brevet R.F.G. 1097750, 1957.
13. KILSHEIMER, J. R. şi HAYES, H. L. Brevet Franţa 1209385, 1960.
14. VOL-EPSTEIN, A. B., LIFŞIŢ, B. R. şi SUROVSŢEVA, V. V. Brevet U.R.S.S. 162537/1964.
15. KEITH, L. H. şi ALFORD, A. L. J. Ass. Offic. Anal. Chem. **53**, 1970, p. 157.
16. BOECKER, E., DELFS, D., UNTERSTENHOEFER, E, şi BEHRENZ, W. Brevet R.F.G. 1108202, 1961.
17. * * * HERCULES Inc. Brevet Anglia 1128424, 1968.
18. MASAYO, N., KATSUHIKO, M., SEINOSUKE, U., ISSEI, N., TAICHIRO, S. Brevet Japonia 68 16973, 1968.
19. HEISS, R., BOECKER, E., MORSCHEL, H. Brevet R.F.G. 1165577, 1964.
20. LEMON, A. J., Brevet Belgia 608910, 1962.
21. SZABO, K., Brevet S.U.A. 3523968, 1970.
22. * * * Farbenfabriken Bayer A. G. Brevet Anglia 913439, 1962.
23. HEISS, R., BOECKER, E. şi UNTERSTENHOEFER, S. Brevet R.F.G. 1145162, 1963.
24. VAGANAY, J., PASCAL, H. Brevet R.F.G. Offen. 1965384, 1970.
25. PROSSER, J. T. Brevet Franţa 1570947, 1969.
26. UENAKA, H., SUGAHARA, H., MAEDA, S., HAMADA, T., HAMAKANE, S., MATSUBA, T., KURUMA, H. şi YOSHITAKE, H. Brevet Japonia 67 17806, 1967.
27. SHULGIN, A. T. Brevet S.U.A. 3060225, 1962.
28. SHULGIN, A. T., Brevet S.U.A. 3084098, 1963.
29. MEYERS, C. Y., şi PICCIOLA, G., Tetrahedron Letters 1962, p. 971.
30. EVERETT, G., JULIAN, A. O., Brevet S.U.A. 3358012, 1967.
31. SCHEGK, E., SCHRADER, G. şi WEDEMAYER, K. Brevet Anglia 912895, 1962.
32. FARAH, B. S. şi GILBERT, E. E. J. Org. Chem. **28**, 1963, p. 2807.
33. KHARASCH, N., KRIEG, W. şi BRUICE, T. C., J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 931.
34. BENESCH, R. E. şi BENESCH, R. J. Am. Chem. Soc. **80**. 1958,. p. 1965.
35. KING. W., PARKER, A. J. şi KARASCH, N. Chem. Rev. 59, 1959, p. 583.
36. FARAH, B. S. şi GILBERT, E. E. Brevet Belgia 627306, 1963.
37. REIFSCHNEIDER, W. şi KELIMAN, J. S. Brevet S.U.A. 3274257, 1966
38. KONISHI, K. Takeda Kenkyusho Nempo 24, 1965, p. 233. CA 64, 1966, p. 8077c
39. LISAC, S. A. Brevet Spania 322823, 1966.
40. TARTLER, G., WEUFFEN, W., RENNERT, E., THEUSS, P. M., STEIN, H. Ernst-Moritz Arndt Univ. Greifswald Math, Naturwiss. Reihe. 1966, p. 85. CA 70, 1969, p. 3733le.
41. SHOICHI, A., TAMYOSHI, M., TAICHIRO, S. Brevet Japonia 73 07422/1973.
42. PECK, D. W. Brevet R.F.G. 2461129, 1975.
43. IZURU, Y., YOHJI, T.. NOBUO, K., Brevet R.F.G. 2545389/1976
44. CHAN, J. K. F., TOBLER, E., JOHNSON, H. E. Brevet R.F.G 2532982, 1976.
45. NAUMOV, IU. A., BAJANOVA, L. G. şi KNYAZEVA, A. P. Brevet U.R.S.S., 186438, 1966.

46. HORN, H. P. Brevet R.F.G. 1802789, 1969.
47. PELAH ZVI. Brevet R.F.G. 1910295, 1969.
48. LAMBRECH, J. A. Brevet S.U.A. 2903478, 1959.
49. LAMBRECH, J. A. Brevet Anglia 841141, 1960.
50. LAMBRECH, J. A. Brevet S.U.A. 3084096, 1963.
51. * * * Productos Quimicos de Malagrat. Brevet Spania 278345, 1962.
52. VELNICERIU, A., MIHAIU, T. Brevet Franţa 1554548, 1969.
53. OESPER, R. E., BROKER, V. şi COOK, W. A. J. Am. Chem. Soc. 47, 1925, p. 2609.
54. ALTNER, W., MEISERT, E. şi ROCKSTROH, G. Brevet R.F.G. 1117598, 1961.
55. GUMULKA, W., GORSKA, I., LOTOCKI, J., MOSZCZYNSKI, W. Brevet Polonia 54796, 1968.
56. KILSHEIMER, J. R. şi HENSLEY, W. H. Brevet Franţa 1338931, 1963.
57. BASKAKOV, YU. A. şi KOZYUKOV, V. P. Brevet U.R.S.S. 173787, 1965.
58. SEMLER, G., SCHAEFFER, G. Brevet R.F.G. 2213408, 1973.
59. SEDOV, N. V. Him. Prom. 46, 1970, p. 541.
60. HEARSEY, C. J. Brevet R.F.G. 2258454, 1973.
61. ILLUMINATI, G., ROMANO, U. Brevet R.F.G. 2528369, 1976.
62. NOBUO, O., SANETAKA, W., HIROSHI, M. Brevet Japonia 74 13784, 1974.
63. PAYNE, L. K. şi WEIDEN, M. H. J. Agr. Food Chem. **14**, 1966 p. 365.
64. PAYNE, L. K. şi WEIDEN, M. H. J. Brevet Franţa 1377474, 1964.
65. PAYNE, L. K. şi WEIDEN, M. H. J. Brevet S.U.A. 3507965, 1970,
66. STEVENS, C. L. şi GILLIS, B. T. J. Am. Chem. Soc. 79, 1957, p. 3448.
67. MATHEW, C. T. şi ULMER, H. E. Brevet R.F.G. 2403236. Brevet. S.U.A. 3931331, 1976.
68. IPATIEV, V. şi SOLONINA, A. J. Russ. Phys. Chem. Ges. 31, p. 426. C. 1901, II, p. 1201.
69. DREW, H. D. K. şi HEADI, F. S. J. Chem. Soc. 1934, p. 49.
70. GUINOT, H. şi TABUTEAU, J. Compt. Rend. 231 1950, p. 234. TSURUTA, O. Y. S., HATTORI, S. şi COMORI, S. Kogyo Kagaku Zasshi **69**, 1966, p. 1032. CA **65**, 1965, p. 13529h.
71. BĂRBULESCU, N., MOGA-GHEORGHE, S., ANDREI, E., SÎNTĂ-MARIAN, A., BORNAZ, C, ZĂVOIANU, D. Rev. Chim. **31**, 1980, p. 346.
72. KIRRMAN, A., CANTACUZENE, J. şi VIO, L. Revue de Chimie **7**, 1962, p. 1011.
73. BROCHET, A. Annales de Chimie et de Physique **10**, 1897, p. 352.

Intrat în redacţie; 16.I.1981

recenzie

* * * Protection et exploitation de la Recherche Pharmaceutique — Lyon, 1979. **Protecţia şi exploatarea cercetării farmaceutice** — Lyon, 1979. Ed. Librairies Techniques, Paris, 1980, 201 pag.

Acest volum face parte din colecţia Centrului de studii internaţionale al proprietăţii industriale şi cuprinde dezbaterile detaliate, care au avut loc cu ocazia colocviului organizat de către Centrul Paul Roubier şi Institutul de Farmacie Industrială din Lyon între 5—6 aprilie 1979.

Lucrările prestigioasei reuniuni, desfăşurată în cele două zile ale colocviului s-au început cu o trecere în revistă a bulversărilor legislative privind invenţiile farmaceutice în Franţa, rezultat atît al modificărilor aduse legislaţiei naţionale cît şi al intrării în vigoare a convenţiilor internaţionale: Convenţia de la München („Brevetul European"), care vizează organizarea unei proceduri unice în cadrul Oficiului European al Brevetelor (OEB), Convenţia de la Luxemburg asupra brevetului comunitar şi Tratatul de cooperare în materie de brevete.

Obiectul brevetului în industria farmaceutică franceză în Dreptul francez şi Convenţia de la München, comparativ cu industria farmaceutică vest-germană şi elveţiană, implică aprecieri diferite privind:

— brevetabilitatea sau nebrevetabilitatea celei de-a doua aplicaţii a unui medicament deja cunoscut în terapeutică sub aceeaşi formă (ca nefiind o aplicaţie nouă şi neconducînd la o nouă invenţie), schimbarea formei şi a modului de prezentare a unui medicament constituind criteriile dreptului comun al brevetelor care se aplică pentru determinarea noutăţii;

— valoarea primului brevet (dacă produsul este nou brevetul îl acoperă în toate aplicaţiile sale);

— valoarea revendicării.

Referitor la sistemul legal în S.U.A. şi principiile brevetabilităţii, obiectul brevetului şi diferenţele de legislaţie, faţă de cele europene, descrierea invenţiei terapeutice, dependenţa invenţiei şi paleativele sale, se apreciază că în această ţară nu se obţine un brevet, ci revendicările de brevet, descrierile certe jucînd un rol esenţial ca suport al revendicărilor. Formele de revendicări ale unui brevet, în domeniul farmaceutic, sînt extrem de variate în S.U.A., neexcluzîndu-se una pe cealaltă. Din contră este preferabil să se prezinte în acelaşi brevet un număr mai mare de revendicări sub forme independente, pentru a acoperi toate aspectele inovaţiei. Brevete diferite pot fi acordate inventatorilor pentru descoperirea de aplicaţii diferite ale aceluiaşi compus. În domeniul noilor aplicaţii, esenţial este evidenţa primei aplicaţii, aceasta jucînd un rol decisiv în aprecierea celei de a doua aplicaţii. Recent s-a pus în discuţie în S.U.A. brevetabilitatea materiei vii suferind transformări în mîna omului, legislaţia neopunîndu-se protecţiei revendicărilor asupra organismelor viabile. Pe planul principiilor, invenţiile relative ale produselor farmaceutice şi terapeutice pot fi larg protejate în S.U.A. prin brevete, cu condiţia de a se da revendicărilor de brevet forma cerută, nu numai pentru obţinerea eliberării rezultatului procedurii de examinare dar şi pentru că brevetul are valoare deosebită şi trebuie să servească realmente titularului. Descrierea trebuie să fie totdeauna detaliată chiar sub ameninţarea de respingere a cererii de brevet. Contrar legislaţiei franceze revendicările pot fi obţinute în S.U.A. şi pentru procedeele de tratament al corpului uman.

În cadrul descrierii invenţiei terapeutice se analizează legislaţia privind descrierea brevetului, descrierea şi emiterea brevetului, compoziţii şi asocieri microbiologice.

În privinţa acestora din urmă brevetabilitatea microorganismelor preexistente în natură şi recent izolate nu este în general recunoscută, în schimb o serie de ţări recunosc brevetabilitatea procedeelor de preparare a produselor utilizînd o cultură a unui microorganism şi cea a produselor noi astfel obţinute.

Dreptul de brevet procură beneficiarului său două tipuri de efecte de rezervare a informaţiilor: un efect primar — de însuşire şi un efect secundar — de blocaj.

Discuţiile care au avut loc în a doua zi a colocviului asupra comercializării invenţiilor brevetate cu analiza pe larg a aspectelor economice ale problemei, politicii de apărare, politicii de penetrare a pieţelor externe şi constrîngerea juridică, precum şi asupra comercializării invenţiilor nebrevetate se încheie cu o sinteză a lucrărilor care cuprinde o analiză a regimului invenţiilor farmaceutice. Invenţiile farmaceutice din punctul de vedere al brevetabilităţii sînt supuse unui regim de excepţie. Progresul înregistrat astăzi în acest domeniu, care urmează unei perioade în care se trece de la nebrevetabilitatea acestora la adoptarea unei legi referitoare la principiul brevetabilităţii invenţiilor de medicamente, este totuşi incomplet. În ordinea importanţei şi actualităţii sînt de reţinut trei obiective deosebite: descrierea invenţiei farmaceutice, drepturile conferite de brevete şi condiţiile speciale ale brevetabilităţii invenţiilor farmaceutice. Prin publicarea discuţiilor purtate cu ocazia acestui colocviu — care a avut loc în scopul cercetării şi studierii mijloacelor de protecţie şi de exploatare a invenţiei farmaceutice şi cunoaşterii preocupărilor la nivel european în domeniul proprietăţii industriale — se pune la dispoziţia celor interesaţi o sursă documentară extrem de utilă, astăzi cînd deşi civilizaţia noastră dispune de tehnici prodigioase pentru noi surse de energie, mijloace de comunicaţie, elemente de confort şi de consum, invenţiile farmaceutice sînt cele mai preţioase fiind consacrate sănătăţii şi vieţii omului.

MARIA MARIN

PETRU ONU
CONSTANTIN LUCA
NICOLAE BÎLBĂ
VASILE ABABI
ANGELA POPA
ION HÎNCU

Posibilităţi de valorificare a produsului lichid rezultat de la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc

II. Compoziţia produsului lichid

C.Z. 678.76.004.8

S-a luat în studiu sub aspect cantitativ produsul lichid rezultat prin descompunerea termică a cauciucului uzat. Deoarece compoziţia lichidului obţinut este complexă el a fost separat pentru analiză în mai multe fracţiuni prin distilare la presiune atmosferică şi la presiune scăzută. Sînt indicate clasele de compuşi existente în lichid precum şi proporţia componenţilor.

The liquid product obtained by the thermal decomposition of scrap rubber is studied quantitatively. Since the composition of such liquid is complex it was separated for analysis in several fractions by distillation at atmospheric and low pressure. The classes of the compounds present in the liquid, as well as the component ratios are given.

Изучается с качественной стороны жидкий продукт, образующийся при термическом разложении резины, бывшей в употреблении. Так как состав этой жидкости сложный, в целях анализа её разделяли на несколько фракций дистилляцией при атмосферном и пониженном давлении. Были установлены классы соединений, входящих в состав жидкости, а также соотношение между ними.

În ultimii ani, un mare număr de lucrări se ocupă de recuperarea deşeurilor de cauciuc, în vederea valorificării complexe a acestora [1—5]. Din aceste lucrări reiese că prin descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc se obţin trei categorii de produse: gazoase, lichide şi solide, asupra lor făcîndu-se şi unele consideraţii privind utilizarea.

Produsul lichid, a cărui compoziţie depinde mult de natura cauciucului supus tratării şi de condiţiile de piroliză, reprezintă un amestec de componente valoroase, care ar putea fi utilizate în diferite scopuri.

Într-o lucrare anterioară [6], s-a studiat natura componenţilor din gudronul rezultat prin descompunerea termică a anvelopelor uzate. În această lucrare, s-a studiat cantitativ compoziţia gudronului de aceeaşi provenienţă, în vederea stabilirii posibilităţilor de utilizare a acestuia.

Partea experimentală

Pentru efectuarea experienţelor, deşeurile de cauciuc, în special de tip butadien-α-metilstirenic, au fost fărîmiţate şi supuse pirolizei, în absenţa aerului, la temperaturi de 450—500°C, obţinîndu-se un produs gazos, altul lichid şi un reziduu solid. Domeniul de temperatură necesar descompunerii probelor de cauciuc a fost ales în urma analizei datelor termogravimetrice [6]. Produsul lichid reprezintă 45—50% din totalul produselor rezultate la piroliză. Are o culoare brun-închisă şi o densitate ce variază, în funcţie de condiţiile de piroliză, între 0,875 şi 0,910 g/ml. În vederea analizei chimice cantitative, acest produs a fost supus unui proces de distilare la presiune atmosferică şi, respectiv, la presiune scăzută. Distilarea a fost corelată cu datele furnizate de analiza cromatografică, fiind condusă astfel încît fracţiunile obţinute să conţină un număr cît mai mic de componenţi.

Gudronul include un număr mare de compuşi cu proprietăţi fizico-chimice apropiate, care separă prin distilare la presiune atmosferică, oligomeri şi compuşi grei, care se separă la presiune scăzută şi, ca urmare, distilarea nu permite o fracţionare netă pe individizi, ci pe amestecuri.

Pe lîngă aceşti componenţi, gudronul, respectiv distilatul la presiune atmosferică, conţine şi cantităţi mici de apă, care favorizează formarea unui număr mare de amestecuri azeotrope. Prin distilare la presiune atmosferică, în intervalul de temperatură 25—210°C, s-au separat 16 fracţiuni, notate cu f_1—f_{16}, iar prin distilare la presiune scăzută, la 2—3 mm Hg şi 40—158°C, s-au obţinut încă 4 fracţiuni, f_{17}—f_{20}.

Gudronul distilat la presiune atmosferică şi la presiune scăzută, în condiţiile menţionate anterior, poate fi separat în 59% distilat şi 41% reziduu. Pentru

Dr. chim. PETRU ONU, dr. chim. CONSTANTIN LUCA dr. chim. NICOLAE BÎLBĂ, prof. dr. ing. VASILE ABABI, prof. dr. chim. ANGELA POPA şi prof. dr. chim. ION HÎNCU, Institutul politehnic, Iaşi — Facultatea de tehnologie chimică.

a se evita denaturarea compoziției, distilatele rezultate atît la presiune atmosferică, cît și la presiune scăzută au fost luate în analiză ca atare, fără a fi rafinate pe cale chimică.

Ca metode de caracterizare a fracțiunilor s-au folosit: cromatografia în fază gazoasă, spectroscopia în IR, extracția lichid—lichid și cifra de iod.

Separarea cromatografică a componenților polari și nepolari s-a făcut utilizînd diferite faze staționare: carbowax-20M, squalan și dinonilftalat depus pe cromosorb W. S-a lucrat în regim programat de temperatură, utilizîndu-se un detector de ionizare. Pentru separarea și dozarea apei s-a folosit o coloană cu poropak. Indentificarea calitativă a componenților prin metoda cromatografică s-a bazat pe tehnica etaloanelor și pe analiza indicilor de reținere și compararea acestora cu cei menționați în literatura de specialitate [7, 8].

Rezultate și discuții

I. *Distilatul obținut la presiune atmosferică*

Temperatura de distilare a fracțiunilor, proporția lor în raport cu distilatul atmosferic și gudronul, precum și densitatea lor sînt prezentate în tabelul 1. Analizînd datele din tabelul 1, se constată că produsele din distilatul obținut la presiune atmosferică

Tabelul 1

CARACTERIZAREA FRACȚIUNILOR OBȚINUTE DIN DISTILATUL LA PRESIUNEA ATMOSFERICĂ

Fracțiunea	Intervalul de distilare, °C	Cantitatea în raport cu distilatul, %	Cantitatea în raport cu gudronul, %	Densitatea la 20°C, g/ml
f_1	25—26	0,61	0,20	*
f_2	33,5—43	4,53	1,50	0,6979
f_3	42—56	3,28	1,09	0,7526
f_4	60—80	1,34	0,44	0,8137
f_5	80—83	5,97	1,98	0,8027
f_6	110—116	4,63	1,53	0,8244
f_7	120—129	5,15	1,70	0,8343
f_8	129—135	4,84	1,60	0,8366
f_9	135—136	16,80	5,57	0,8437
f_{10}	155—164	8,65	2,87	0,8523
f_{11}	164—165	8,24	2,73	0,8540
f_{12}	166—176	8,14	2,69	0,8575
f_{13}	176—182	8,24	2,73	0,8606
f_{14}	182—184	2,57	0,85	0,8638
f_{15}	185—191	7,73	2,56	0,8737
f_{16}	203—210	1,44	0,47	0,8836

* Pentru fracțiunea f_1 nu s-a determinat densitatea, întrucît ea este prea volatilă la temperatura de 20°C.

se pot grupa, după temperatura de fierbere, în două grupe. În prima, se încadrează produsele din fracțiunile f_1—f_4, cu intervalul de distilare cuprins între 25 și 80°C, iar în a doua intră componenții fracțiunilor f_5—f_{16}, cu intervalul de distilare de la 80 la 210°C. Prima grupă reprezintă 9,77% din distilatul obținut la presiune atmosferică, iar a doua 82,46%. Fracțiunile f_2—f_3 reprezintă aproximativ 7,81% din distilat, iar fracțiunile f_9—f_{13}, 50,10%.

Analizînd densitatea fracțiunilor se constată că ea crește de la f_2 la f_{16}. Pentru fracțiunile f_4 și f_5 apare o inversare a valorilor densității, inversare care se consideră că se datorește faptului că fracțiunea f_4 este bogată în benzen, iar acesta formează cu apa un amestec azeotrop, ce fierbe la 70°C. Concentrarea apei în acestă fracțiune are ca rezultat mărirea densității ei. Utilizînd cromatografia în fază gazoasă, spectroscopia în IR, precum și alte metode, s-au putut identifica grupele de compuși organici existenți în distilatul obținut la presiune atmosferică și aproximativ 30 de componenți individuali.

Pentru fracțiunile f_1—f_{16} s-au stabilit natura componenților [6] și proprietățile aproximative în care aceștia se găsesc în fracțiunea respectivă, în distilatul la presiune atmosferică și în gudron. În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute în cazul fracțiunii f_9, care reprezintă 16,8% din distilatul atmosferic, respectiv 5,57% din gudronul inițial.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA FRACȚIUNII f_9

Componentul	Cantitatea în fracțiune, %	Cantitatea în distilat, %	Cantitatea în gudron, %
Toluen	19,62	11,18	3,71
Izopropilbenzen	3,60	3,11	1,03
Etilbenzen	15,65	7,77	2,57
m și *p*-xilen	9,68	6,39	2,12
o-Xilen	6,95	9,96	3,30
Stiren + *p*-cimen	3,22	4,71	1,56
α-Metilstiren	4,72	12,62	4,18
Diizopropilbenzen	1,61	2,25	0,74
Componenți neidentificați	34,95	—	—

Analiza datelor obținute pentru fracțiunile f_1—f_{16} arată că distilatul obținut la presiune atmosferică conține peste 40 de componenți, iar dintre aceștia 15—18 componenți se găsesc într-o proporție mai mică de 0,05%, în raport cu gudronul brut. Acest distilat conține componenți din următoarele grupe de compuși organici:

a) alcani, izoalcani și cicloalcani;

b) alchene, izoalchene și diene;

c) hidrocarburi aromatice;

d) compuși cu oxigen, de tipul alcoolilor și cetonelor.

a. Determinarea componenților din prima grupă s-a făcut global, prin tratarea distilatului cu acid sulfuric, conform literaturii de specialitate [9]. Rezultatele au arătat că distilatul obținut la presiune atmosferică conține, în volume, aproximativ 25% alcani, izoalcani și cicloalcani și 75% hidrocarburi aromatice, alchene, diene și alți compuși. Datele cromatografice arată că, în această grupă, în proporția cea mai mare se găsesc izoalcanii și cicloalcanii. Se consideră că o cantitate apreciabilă de alcani și izoalcani inferiori, cum sînt: metanul, etanul, propanul și izobutanul, s-a pierdut în timpul degradării cauciucului. Prezența cicloalcanilor poate fi explicată fie prin hidrogenarea nucleului benzenic din α-metilstiren sau a benzenului rezultat prin cracarea α-metilstirenului, fie prin descompunerea termică a inserției. Prezența

în amestec a radicalilor liberi, ca: $\cdot CH_3$, $CH_3-CH_2\cdot$, $\cdot CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$, $CH_3-CH_2-CH_2\cdot$ etc., a dus la alchilarea ciclohexanului și a ciclohexanonei.

b. În cadrul acestei grupe se disting: alchene, diene și hidrocarburi aromatice cu catene laterale nesaturate. Alchenele și dienele se separă, în general, în intervalul de temperatură 25—60°C, iar hidrocarburile aromatice cu catene laterale nesaturate la temperaturi mai mari, 120—210°C.

Din rîndul dienelor s-a identificat izoprenul. El reprezintă aproximativ 30% din fracțiunea f_1, 23% din fracțiunea f_2 și 12% din fracțiunea f_3 și se găsește în proporție de 1,5—2% în distilatul obținut la presiune atmosferică și între 0,5 și 1,2% din masa de gudron brut. Împreună cu alchenele, izoprenul formează masa de bază a fracțiunilor f_1—f_3.

Butadiena nu a fost pusă în evidență, deși ea apare printre produsele de piroliză a unor polimeri asemănători [10, 11], fiind volatilă (p.f. — 5°C) și făcîndu-se piroliza la presiune atmosferică, se consideră că, împreună cu butanul și cu alți omologi, s-a pierdut în timpul procesului de piroliză.

Dintre hidrocarburile aromatice cu catene laterale nesaturate s-au identificat stirenul și α-metilstirenul. Cromatografic, în condițiile în care s-a lucrat, stirenul s-a suprapus parțial cu *i*-butilbenzenul și cu *p*-cimenul și, ca urmare, conținutul de stiren nu a putut fi calculat separat, proporția globală a acestora fiind de aproximativ 4,71% în distilatul obținut la presiune atmosferică și de 1,4—1,8% în gudronul brut. Într-o proporție mai mare se găsește α-metilstirenul, și anume: 8—12% în distilat și 3,5—5% în gudronul brut.

Proporția globală de nesaturate din distilatul obținut la presiune atmosferică este de aproximativ 10—15%.

c. Grupa hidrocarburilor aromatice este cea mai importantă, atît prin proporție, cît și prin natura și importanța lor practică. Hidrocarburile aromatice reprezintă aproximativ 60—70% din totalul distilatului atmosferic. Numărul hidrocarburilor aromatice din distilat este de aproximativ 20—25 componenți, dintre care 8 au fost identificați cantitativ, și anume: benzen (2,4%), toluen (11%), *i*-propilbenzen (3%), etilbenzen (7,7%) *m*- și *p*-xilen (6,3%), *o*-xilen (9,9%) și *p*-cimen (2%). Acești componenți împreună cu stirenul și α-metilstirenul reprezintă aproximativ 85—90% din totalul de hidrocarburi aromatice.

Distilatul obținut la presiunea atmosferică (25—210°C) are un conținut total de sulf de aproximativ 0,47—0,50% și o putere calorică superioară Ps = 10 000 kcal/kg. Reziduul rezultat de la distilarea atmosferică are un conținut total de sulf de 0,78—0,85% și o putere calorică superioară P_s = 10 300 kcal/kg.

d. Dintre compușii cu oxigen, s-au pus în evidență, cu aproximație, metanolul, etanolul, acetona și metiletilcetona. Proporția lor este mică și apar în fracțiunile f_3—f_6. Se pare, însă, că amestecurile azeotrope pe care le formează, în special acetona cu hidrocarburile aromatice, fac ca o parte din aceste hidrocarburi, în special benzenul și toluenul, să apară în fracțiunile inferioare cu mult înainte de a se ajunge la fracțiunea corespunzătoare punctului lor de fierbere. De exemplu, benzenul apare sub formă de urme încă în fracțiunea f_2 și în proporție de 13,5% în fracțiunea f_3 care distilă la aproximativ 42—56°C. Cu excepția acetonei, acești componenți sînt în cantitate mică în raport cu fracțiunile în care apar, sau cu gudronul brut. Tot în această grupă intră și apa, care, deși apare într-o proporție mică, se distribuie în fracțiunile inferioare.

II. *Distilatul rezultat de la distilarea la presiune scăzută*

Acesta s-a obținut prin distilarea la presiune scăzută (40—158°C și 2—3 mm col. Hg) a reziduului rămas de la distilarea la presiune atmosferică. Distilatul la vid a fost din nou distilat, obținundu-se fracțiunile f_{17}—f_{20}, și un reziduu greu. Intervalul de distilare a fracțiunilor, proporția lor în raport cu distilatul la presiune scăzută și gudronul brut, precum și densitatea lor sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

CARACTERIZAREA FRACȚIUNILOR OBȚINUTE PRIN DISTILARE LA PRESIUNE SCĂZUTĂ

Fracțiunea	Intervalul de distilare, °C	Cantitatea în raport cu distilatul la vid, %	Cantitatea în raport cu gudronul, %	Densitatea la 20°C, g/ml
f_{17}	40—81	16,47	4,28	0,881
f_{18}	82—90	20,30	5,27	0,914
f_{19}	91—113	31,21	8,11	0,938
f_{20}	114—158	32,02	8,32	0,953

Analiza cromatografică a acestor fracțiuni, corelată cu datele analizei în IR, a dus la concluzia că fracțiunea f_{17} include componenți mai grei din distilatul obținut la presiune atmosferică (izopropilbenzen, *p*-cimen, *n*-propilciclohexan) și componenți specifici fracțiunilor grele f_{18}, f_{19}, f_{20}, dar care nu au fost identificați cu precizie. Dintre aceștia s-au putut identifica calitativ cantități mici de: tetralină, decalină, fenol, crezoli, derivați polialchilați ai benzenului.

De asemenea, se consideră că fracțiunile distilate la presiune scăzută includ și o cantitate apreciabilă de oligomeri, ca: hidrocarburi aromatice condensate de tip inden, fluoren sau necondensate ca difenil, difenilmetan. Probabil că aceste fracțiuni includ și un număr apreciabil de *n*-alcani și *i*-alcani superiori. Distilatul obținut la presiune scăzută conține și cantități apreciabile de sulf elementar și sulf legat sub forma diferitelor combinații, cum ar fi: polisulfuri și sulfuri de alchili. Conținutul total de sulf este de 0,71—0,75%, iar puterea calorică superioară P_s = 10 400 kcal/kg.

Distilatul obținut la presiune scăzută, global și pe fracțiuni, a fost supus rafinării cu acid sulfuric concentrat. În felul acesta s-a determinat conținutul în alcani și cicloalcani la un loc și conținutul de hidrocarburi aromatice și nesaturate separat (tabelul 4). În același tabel se prezintă și indicele de iod corespunzător conținutului de nesaturare.

Din tabelul 4 se constată că procentul de nesaturate scade de la fracțiunea f_{17} la fracțiunea f_{20}. Odată cu scăderea gradului de nesaturare a fracțiunilor crește

Tabelul 4

DATE PRIVIND COMPOZIŢIA FRACŢIUNILOR $f_{17}-f_{20}$

Fracţiunea	f_{17}	f_{18}	f_{19}	f_{20}	Distilatul global, la vid
Alcani + cicloalcani, %	5,41	9,85	10,70	12,00	10,50
Aromate + nesaturate, %	94,58	90,15	89,30	88,00	89,50
Indice de iod	228,97	224,89	214,75	206,93	213,39

conţinutul în alcani, izoalcani şi cicloalcani. De asemenea, rezultă că fracţiunile $f_{17}-f_{20}$ au un conţinut apreciabil de hidrocarburi aromatice.

III. *Reziduul de la distilarea la presiune scăzută*

Reziduul rămas la distilarea în vid (2—3 mm Hg şi 158°C) reprezintă 40—42 din masa totală de gudron brut şi are o compoziţie complexă. El este un lichid vîscos, de culoare brun-închis, cu miros slab înţepător. În acest reziduu se concentrează, probabil, cea mai mare parte din sulful existent în gudronul brut. Reziduul este neomogen, incluzînd, pe lîngă o fază lichidă, şi o cantitate apreciabilă de particule solide, formate în principal din cocs şi cenuşă, produse rezultate în procesul de piroliză. Reziduul obţinut prin distilare la presiune scăzută are un conţinut de sulf total de 0,83—0,86% şi o putere calorică superioară $P_s = 10\,300$ kcal/kg.

Concluzii

Analiza produsului lichid rezultat prin descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc, în special butadien-α-metilstirenic, a dus la următoarele concluzii:

1. Produsul lichid obţinut reprezintă 45—50% din masa de cauciuc uzat supusă pirolizei şi depinde de condiţiile de lucru.

2. Din acest produs lichid, aproximativ 33% distilă la presiune atmosferică pînă la temperatura de 210°C şi circa 26% la presiune scăzută (2—3 mm Hg) şi la temperatura de 158—160°C.

3. Produsul lichid rezultat are o compoziţie complexă şi un caracter aromatic pronunţat incluzînd benzen, toluen, xileni, etil- şi izopropilbenzen, stiren, α-metilstiren etc.

4. Conţinutul de sulf (liber şi legat sub formă de polisulfuri) variază de la 0,47 la 0,50% în distilatul obţinut la presiune atmosferică, 0,71—0,75% în distilatul obţinut la presiune scăzută şi 0,83—0,86% în reziduul greu.

5. Puterea calorică superioară medie a produsului lichid variază între 10 200 şi 10 400 kcal/kg.

Bibliografie

1. SAEKI, KOHJI şi IMAIZUMI, YASUSHI, Raba Daijesuto, **25**, nr. 6, 1973, p. 33 (C.A. 79, 1973, 107942 s).
2. BECKMAN, J. A., CRANE, G., KAY, E. L. şi LAMAN, J. R., Rubber Age (N.Y.) **105**, nr. 4, 1973, p. 43 (C.A. 78, 1973, 148750 a).
3. DLAB, J., Plast. Hmoty Kauc., **10**, nr. 12, 1973, p. 366 (C.A. **80**, 1974, 109569 v).
4. LISKA, J. W. şi BECKMAN, J. A., Brevet S.U.A. 3772242, 1973.
5. LAMAN, J. R., Brevet S.U.A. 904002, 1972.
6. ONU, P., ABABI, V., LUCA, C. şi BÎLBĂ, N., Rev. Chim., **29**, nr. 8, 1978, p. 722.
7. PIRINGER, O. şi TATARU, E., Cromatografia în fază gazoasă, Ed tehnică, Bucureşti, 1969, p. 250.
8. IOANESI, N., TEŞCAN, V. şi CONRAD, M., Analize de laborator în prelucrarea ţiţeiului, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 266.
9. LITTLEWOOD, A. B. Gas chromatography Principles, Techniques, and Applications, Academic Press, New York and London, 1970.
10. STANLEY, K. YASUDA, J. Chromatog., **27**, 1967, p. 72.
11. ZULAICA, J. şi GUIOCHO, G., „Bull. Soc. Chim. France", **4**, 1966, p. 1343.

Intrat în redacţie: 23.VI.1980

recenzie

N. KOTEV: **Indreptar de cromatografia gazelor,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1981, 210 pag.

În limba română există puţine lucrări în domeniul cromatografiei în fază gazoasă. În acest sens, trebuie admis că orice publicaţie care poate contribui într-o cît mai mică măsură la lărgirea posibilităţii de cunoaştere a problemelor de cromatografie este binevenită. O asemenea publicaţie este cartea cu titlul menţionat.

În cele 17 capitole este acumulat un bogat material de îndrumare în cromatografia în fază gazoasă.

În primul capitol sînt date proprietăţile mai importante şi domeniile de aplicare a unui număr de 508 faze staţionare folosite în cromatografie. Sînt caracterizate faze staţionare de la nepolare la puternic polare.

În cel de-al 2-lea capitol se enumără 123 de amestecuri de faze staţionare şi domeniile de aplicare în analiza cromatografică. Capitolele 3 şi 14 caracterizează 46 de suporţi solizi folosiţi în cromatografia de gaze, precum şi date experimentale.

În capitolele 4, 5 şi 6 sînt date sub formă de tabele coeficienţii de conductibilitate termică, şi viscozitatea dinamică a unor gaze şi vapori din clase principale de substanţe organice.

Capitolul 7 descrie modul de pregătire si de umplere a coloanelor cromatografice şi alegerea materialului de confecţionat. În capitolul 8 sînt date cîteva sortimente de site, iar în capitolul 9 — gradientul de presiune în coloana cromatografică.

Exemplificatoare sînt graficele din capitolul 10, care ilustrează separarea unor amestecuri de gaze pe coloane cu umpluturi şi condiţii de lucru diferite. Capitolul 11 prezintă coeficienţii de corecţie a masei, cînd se foloseşte detector cu conductibilitate termică.

Cartea cuprinde şi nomograme pentru determinarea temperaturii de fierbere în raport cu presiunea amestecului de hidrocarburi, (capitolul 12). În capitolul 13 autorul prezintă tipurile, modelele, de cromatografe existente de la diferite firme şi caracteristicile lor referitoare la detectori, coloane şi domeniile de aplicare.

Ultimele trei capitole prezintă aspecte cu privire la agenţii de antrenare solizi, tabele cu date referitoare la fazele staţionare folosite la separarea gaz-cromatografică.

Lucrarea este realizată pe baza unui foarte bogat şi variat material bibliografic de specialitate.

Cartea este un îndrumător practic şi uşor accesibil pentru cei care lucrează în domeniul cromatografiei de gaze.

Datorită înaltei lor eficienţe, metodele cromatografice s-au impus pe scară largă în ultimul timp ca metode de separare şi de analiză atît în cercetare, cît şi în producţie.

MARIA OPREA

MINODORA LECA
AURELIU LECA

Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor.

II. Caracterizarea aditivilor

C.Z. 532.12: 678.745.842

În vederea stabilirii condițiilor de aplicare practică a poliacrilamidelor pentru reducerea pierderilor de presiune la diferite sisteme de transport a apei prin conducte, poliacrilamidele au fost caracterizate prin: masă moleculară medie viscozimetrică, grad de hidroliză, variația viscozității cu concentrația în intervalul 5—30 p.p.m, variația viscozității cu temperatura pentru soluția cu concentrația 30 p.p.m. în intervalul 18—40°C. Încălzind soluțiile de poliacrilamidă timp de 6, 12 și 24 ore la 40, 60 și 80°C s-au constatat următoarele: pînă la 40°C polimerul nu se degradează; între 40 și 60°C degradarea este neglijabilă, fenomenul principal fiind desolvatarea ghemurilor macromoleculare; după 70°C predomină degradarea. Eficiența soluțiilor de poliacrilamidă este reproductibilă între 48 și 95 ore de la preparare pentru soluțiile diluate și 80—160 ore pentru cele concentrate. Pentru conducta de material plastic cu diametrul de 0,65 cm și lungimea de 1,87 m, la un număr Reynolds 12420, degradarea polimerului încetează după un număr de opt treceri.

To establish the practical application conditions of polyacrylamides for drag reduction in various systems of pipe water transport, the following characteristics were determined for polyacrylamides: viscosity-average molecular weight, hydrolysis, degree viscosity in terms of concentration in the range of 5 to 30 ppm, viscosity in terms of temperature in the range of 18 to 40°C for solution having a concentration of 40 ppm. The polyacrylamide solutions heated for 6, 12 and 24 hours at 40, 60 and 80°C have the following behaviour: the polymer is not degraded up to 40°C; between 40 and 60°C the degradation can be neglected, the main phenomenon being the desolvation of macromolecular coils; over 70°C the degradation prevails. The polyacrylamide solution efficiency is reproducible between 48 and 95 hours from preparation for diluted solutions and 80—160 hours for the concentrated ones. For the plastic pipes having 0.65 cm diameter and 1.87 m length, at a Reynolds number 12420, the polymer degradation ceases after eight passes.

С целью установить условия практического применения полиакриламидов для уменьшения отложенный в различных водопроводных сетях были определены следующие характеристики этих полимеров: средневязкостная молекулярная масса, степень гидролиза, изменение вязкости в зависимости от концентрации в интервале 5—30 ppm и от температуры в интервале 18—40 °C (при концентрации 40 ppm). Полиакриламидные растворы, нагретые в течении 6, 12 и 24 часов при 40,60 и 80 °C. имеют следующее поведение: полимер не деградируется до 40 °C; от 40 до 60 °C деградация пренебрежима, главное явление это растворение макромолекулярных цепей; свыше 70 °C деградация преобладает. Эффективность полиакриламидных растворов воспроизводится в интервале 48—95 часов в случае разбавленных растворов и в интервале 80—160 часов в случае концентрированных растворов. В пластмассовых водопроводах с диаметром 0,65 м и длиной 1,87 м, при числе Рейнольдса 12420 деградация полимера прекращается после восьми проходов.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat: fenomenul de reducere a pierderilor de presiune, teoriile care explică mecanismul și principalele aplicații ale fenomenului.

Dr. chim. MINODORA LECA, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.
Dr. ing. AURELIU LECA, Institutul politehnic — București. Facultatea de energetică.

Clasele de aditivi care produc reducerea pierderilor de presiune la curgerea turbulentă a lichidelor sînt următoarele [2]:

— soluții foarte diluate de polimeri;
— soluții de coloizi de asociație;
— suspensii de materiale și particule fibroase.

Scopul final al cercetărilor întreprinse fiind aplicarea practică a reducerii pierderilor de presiune la diferite sisteme de transport a apei prin conducte, din motive de eficienţă şi economie autorii s-au oprit la prima clasă de aditivi.

Selectarea polimerilor s-a făcut ţinînd seama de următoarele două cerinţe:

a) condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească polimerii pentru a fi eficienţi: solubilitate bună în apă, liniaritatea catenelor macromoleculare, flexibilitatea acestora şi mase moleculare de ordinul 10^6;

b) polimerul să fie produs în ţară.

Poliacrilamidele (PAA) îndeplinind condiţiile menţionate au fost folosite pentru determinările experimentale. Pentru a stabili factorii care determină mărimea reducerii pierderilor de presiune s-au utilizat mai multe poliacrilamide, nehidrolizate şi hidrolizate, pentru care s-au determinat următoarele caracteristici: cantitatea de substanţă uscată, masa moleculară medie viscozimetrică $\overline{M}_v$ şi gradul de hidroliză GH. Pentru poliacrilamida aleasă s-au mai determinat: variaţia viscozităţii soluţiilor cu concentraţia cuprinsă în intervalul 5—30 p.p.m. — necesară pentru calcularea numărului Reynolds, dependenţa viscozităţii de temperatură pentru soluţia cu concentraţia 30 p.p.m. — necesară calculelor de transfer de căldură, dependenţa viscozităţii intrinseci de temperatură şi timpul de încălzire pentru a vedea comportarea polimerului în timp şi pentru alte temperaturi decît cea a mediului ambiant, îmbătrînirea la temperatura camerei şi degradarea în funcţie de numărul de treceri prin conductă.

Partea experimentală

Cantitatea de substanţă uscată s-a obţinut prin aducere la greutate constantă în etuvă, la 105°C.

Masa moleculară medie viscozimetrică s-a determinat conform STAS 7614, 1966, în soluţie de azotat de sodiu 1 N. Viscozitatea cinematică ν s-a măsurat la 303 $\pm$ 0,05 K utilizînd două viscozimetre de tip Ubbelohde cu nivel suspendat (Schott — R.F.G.), tip Oa cu constanta 0,00488 şi I cu constanta 0,00976, care acoperă următorul interval de viscozităţi: 0,8—5 cSt (tipul Oa) şi 1,2—10 cSt (tipul I). Valorile s-au calculat cu relaţia:

$$\nu = K(t - t_c) \qquad (1)$$

unde:

K este constanta viscozimetrului;

t — timpul de curgere a soluţiei;

t_c — corecţia Hagenbach—Couette [3], care ţine seama de energia cinetică. Soluţiile fiind foarte diluate, densitatea lor poate fi considerată egală cu a apei şi viscozitatea dinamică η s-a considerat identică cu cea cinematică. Masa moleculară medie viscozimetrică $\overline{M}_v$ s-a calculat cu relaţia [4]:

$$[\eta] = 3{,}73 \cdot 10^{-4}\ \overline{M}_v^{0{,}66} \qquad (2)$$

unde $[\eta]$ este viscozitatea intrinsecă, determinată grafic prin extrapolarea viscozităţii reduse la concentraţie zero a polimerului.

Gradele de hidroliză s-au determinat prin titrarea *p*H-metrică a grupelor carboxil [5]. Pentru a trece toate grupele carboxil în formă acidă, 50 cm³ soluţie cu concentraţia 0,1% s-au trecut, cu o viteză de ~ 1 cm³/min, printr-o coloană cu diametrul interior de 1,5 cm conţinînd 10 g Dowex 50W-X8. Coloana s-a spălat cu apă distilată pînă cînd volumul total a ajuns la 150 cm³. Soluţia astfel obţinută s-a titrat cu hidroxid de sodiu 0,1 N, utilizînd un *p*H-metru tip MV 84 (R.D.G.), echipat cu un electrod de sticlă GA 50 şi calomel ca electrod de referinţă. S-a trasat curba *p*H în funcţie de volumul de hidroxid de sodiu (fig. 1). Volumul de hidroxid necesar pentru a aduce *p*H-ul soluţiei de polimer de la valoarea 3,3 la 7,0 dă conţinutul total de grupe carboxil din probă. Pentru a pleca de la *p*H = 3,0 sau mai mic, soluţia de polimer s-a acidulat cu 5 ml acid clorhidric 0,1 N. În paralel s-a făcut titrarea unei probe martor. Gradul de hidroliză GH, exprimat procentual, este dat de relaţia:

$$GH = \frac{44\ V}{100\ m} \qquad (3)$$

unde:

V este volumul de hidroxid, în cm³, care neutralizează grupele carboxil;

44 — echivalentul grupei carboxil g;

m — masa polimerului din soluţie, g.

Precizia metodei este de $\pm$1%.

Încălzirea soluţiilor de PAA s-a făcut, în dublu exemplar, în baloane cotate închise de 25 ml, introduse în etuvă la temperatura stabilită un timp predeterminat. După ce probele au ajuns la temperatura camerei, unde a fost necesar, s-a completat cu apă pînă la nivel. La o serie de probe s-a determinat viscozitatea intrinsecă în soluţie de azotat de sodiu 1 N imediat după răcire. Cealaltă serie a fost supusă evaporării la vid la temperatura camerei, s-a redizolvat poliacrilamida în apă, s-a adus la balon cotat de 25 ml şi s-au făcut determinările de viscozitate în aceleaşi condiţii.

Determinările viscozimetrice pentru urmărirea îmbătrînirii s-au făcut în apă de canal, soluţiile fiind păstrate în baloane Jena închise, la temperatura camerei.

Degradarea polimerului în funcţie de numărul de treceri prin conductă s-a determinat din reducerea eficienţei, utilizînd o instalaţie simplă de laborator constitutită dintr-un rezervor metalic cilindric prevăzut cu preaplin, pentru măsurarea nivelului lichidului,

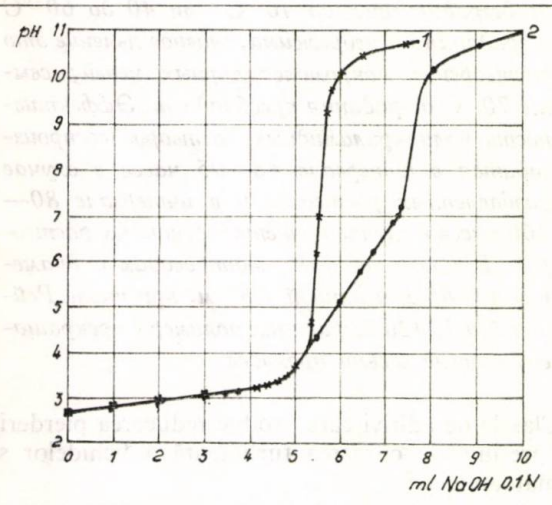
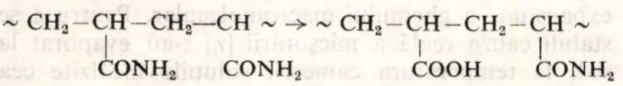


Fig. 1. Determinarea *p*H-metrică a gradului de hidroliză pentru policrilamida Medasol TA 7530 şarja 2**:
1 — proba martor; 2 — proba cu PAA.

și un ștuț la partea inferioară pentru curgerea lichidului și fixarea conductei.

Rezultate și discuții

Poliacrilamida se obține prin polimerizarea radicalică a acrilamidei. Încălzită în prezența unei cantități determinate de hidroxid de sodiu, o parte din grupele amidice se transformă în carboxilice, rezultînd poliacrilamidele parțial hidrolizate:



Acestea, pe lîngă masa moleculară, trebuie caracterizate și prin grad de hidroliză, care reprezintă conținutul de grupe carboxilice exprimat procentual. Poliacrilamidele hidrolizate au comportare de copolimeri ai acrilamidei cu acidul acrilic, putîndu-se obține și prin copolimerizarea acestora.

Poliacrilamidele de un anumit tip, rezultate în urma sintezei, nu au mase moleculare și grade de hidroliză identice și de aceea a trebuit caracterizată fiecare șarjă utilizată.

Pentru a se stabili influența masei moleculare și a gradului de hidroliză asupra mărimii reducerii pierderilor de presiune s-au folosit poliacrilamide nehidrolizate cu diferite mase moleculare și hidrolizate cu mase moleculare și grade de hidroliză diferite, avînd caracteristicile din tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE POLIACRILAMIDELOR UTILIZATE PENTRU DETERMINĂRILE DE REDUCERE A PIERDERILOR DE PRESIUNE LA CURGEREA TURBULENTĂ A APEI PRIN CONDUCTE

Poliacrilamida	Șarja	Substanță uscată %	$\overline{M}_v \cdot 10^{-6}$	GH, %
Medasol TA 2400	1*	87,1	3,114	0
Medasol TA 7500	1*	82,7	5,358	0
	2*	84, 6	5,720	2
Medasol 310	1*	92,6	2,513	18
Medasol 325	1*	93,7	1,266	12
Medasol TA 7530	1*	83,3	4,005	14
	2*	96,4	5,676	12
	3*	86,9	6,248	18
	4*	92,7	7,184	20
	1**	9,2	4,294	29
	2**	25,0	7,447	20
Medasol RPC	1*	86,9	6,248	18

*) pulbere **) gel

Mai eficiente s-au dovedit poliacrilamida Medasol 7530 și Medasol RPC, produse de Institutul de cercetări produse auxiliare organice-Mediaș, eficiența fiind cu atît mai mare cu cît masa moleculară și gradul de hidroliză al șarjelor a fost mai mare. Acest lucru era de așteptat dacă se ține seama de teoriile care explică mecanismul reducerii pierderilor de presiune cu ajutorul aditivilor polimerici. Un număr de teorii [6] consideră că reducerea pierderilor de presiune se datorează interacțiunii directe a aditivului cu cele mai mici vîrtejuri, conducînd la suprimarea lor. Eliminarea vîrtejurilor mici poate fi imaginată numai dacă dimensiunile macromoleculelor sînt comparabile cu ale vîrtejurilor.

Macromoleculele poliacrilamidei nehidrolizate se găsesc în soluții sub formă de ghemuri statistice. Ghemurile sînt cu atît mai voluminoase cu cît masele moleculare sînt mai mari.

În cazul poliacrilamidelor hidrolizate grupele carboxil se disociază, conducînd la apariția unor sarcini negative pe catena macromoleculară. Ca rezultat al repulsiilor electrostatice ale sarcinilor fixe ghemul macromolecular își mărește dimensiunile, cu atît mai mult cu cît numărul grupelor carboxilice și gradul de disociere sînt mai mari. Rezultă că pe măsură ce soluția se diluează (gradul de hidroliză crește) dimensiunile ghemurilor macromoleculare se măresc. La concentrațiile mici utilizate pentru reducerea pierderilor de presiune (0,5—30 p.p.m.) ghemurile macromoleculare au dimensiunile maxime posibile pentru masa moleculară și gradul de hidroliză dat.

Unele macromolecule de PAA se pot asocia, chiar la concentrațiile foarte mici utilizate [7], conducînd la formarea unor aglomerate mai mari. Rezultatele obținute de B e r m a n [8] indică existența unui efect combinat al întinderii macromoleculelor individuale și al interacțiunilor lor în cazul macromoleculelor flexibile cu conformație de ghem statistic sau extinsă.

În curgerea turbulentă macromoleculele sînt supuse unei întinderi suplimentare, care produce mărirea dimensiunilor lor efective. Dacă macromolecula este prinsă într-un vîrtej care se rotește rapid, forța centripetă produce o întindere suplimentară, putînd deschide complet macromolecula [9]. În felul acesta se poate ajunge la dimensiuni comparabile cu ale celor mai mici vîrtejuri și interacțiunea devine posibilă.

Determinările reducerii pierderilor de presiune s-au efectuat la mai multe concentrații de aditivi și pentru temperaturi cuprinse între 18 și 40°C. PAA Medasol TA 7530 gel, șarja 2, fiind furnizată în cantitate mai mare, pentru acest polimer s-au determinat variația viscozității cu concentrația (tabelul 2) — necesară calculării numărului Reynolds folosind viscozitatea soluției și nu a solventului și a viscozității soluției (cu concentrația 30 p.p.m. — cea mai mare concentrație de polimer utilizată) cu temperatura (tabelul 3) — necesară calculelor de transfer de căldură.

În multe situații este necesar ca transportul apei să se facă la temperaturi superioare temperaturii camerei. Pentru a determina eficiența, precum și efectul aditivului asupra transferului de căldură, este necesar să se cunoască ce se întîmplă cu aditivul după încălzire un anumit timp la o anumită temperatură. În acest scop s-au încălzit soluțiile de PAA Medasol TA 7530 pulbere, șarja 4, la temperaturile de 40, 60 și

Tabelul 2

VISCOZITĂȚILE ABSOLUTE ALE SOLUȚIILOR DE PAA MEDASOL 7530, ȘARJA 2** LA TEMPERATURA DE 28°C.

Concentrația, p.p.m.	Timp curgere mediu, s	Timp curgere mediu corectat, s	η, cP
5	175,3	172,4	0,843
10	177,7	174,6	0,854
15	179,8	177,0	0,866
20	183,2	180,4	0,882
30	189,2	186,6	0,914

Tabelul 3

VISCOZITĂȚILE ABSOLUTE ALE SOLUȚIILOR DE PAA MEDASOL 7530 ȘARJA 2** CU CONCENTRAȚIA DE 30 p.p.m. LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura, °C	Timp curgere mediu, s	Timp curgere mediu corectat, s	η, cP
18	235,3	233,4	1,145
28	189,2	186,6	0,914
40	149,1	145,7	0,713

80°C, perioade de timp cuprinse între 6 și 24 ore, și s-au determinat viscozitățile intrinseci în azotat de sodiu 1 N.

Reprezentînd viscozitatea intrinsecă în funcție de temperatură pentru timpi de încălzire constanți (fig. 2) se obține o scădere cu atît mai puternică cu cît temperatura este mai ridicată, pentru același timp de încălzire. Totodată, se observă că $[\eta]$ scade cu creșterea timpului de încălzire la temperatură constantă.

Este binecunoscut faptul că viscozitatea intrinsecă este o măsură a dimensiunii macromoleculelor în soluție [10]. Deci viscozimetria este metoda cea mai simplă și la îndemînă de studiere a dependenței conformației macromoleculelor de diferiți factori.

Dependența viscozității intrinseci de dimensiunea macromoleculelor flexibile a fost studiată teoretic de Flory și Fox [11]. Asimilînd macromolecula flexibilă cu o sferă echivalentă cu raza R_e, care este de ξ ori raza de girație R_G, au obținut următoarea relație pentru dependența de masa moleculară:

$$[\eta] = \varnothing (\bar{h}^2)^{3/2}/M \qquad (4)$$

unde:

$\bar{h}^2$ este distanța pătratică medie dintre capetele lanțului macromolecular;

M — masa moleculară;

$\varnothing$ — constanta lui Flory, cu valoarea $4{,}291 \cdot 10^{21}$ ξ^3 dacă $[\eta]$ se exprimă în dl/g. În funcție de raza sferei echivalente, relația (4) devine:

$$[\eta] = \frac{1}{3} N R_e^3/M \qquad (5)$$

unde N este numărul lui Avogadro. Viscozitatea intrinsecă fiind proporțională cu puterea a treia a razei sferei echivalente, reflectă mai degrabă dimensiunea macromoleculelor în soluție decît masa moleculară, de care depinde invers proporțional. Pentru un polimer dat, raportul viscozităților intrinseci este o măsură a raportului razelor sferelor echivalente.

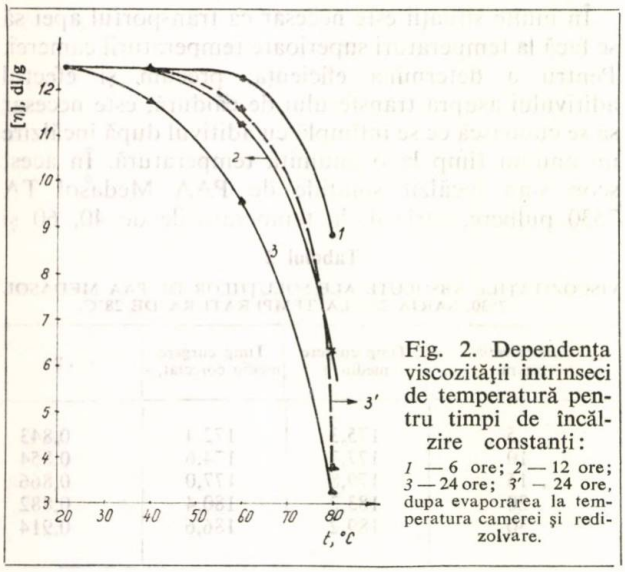


Fig. 2. Dependența viscozității intrinseci de temperatură pentru timpi de încălzire constanți: *1* — 6 ore; *2* — 12 ore; *3* — 24 ore; *3'* — 24 ore, după evaporarea la temperatura camerei și redizolvare.

Scăderea $[\eta]$ în urma încălzirii soluțiilor de PAA se datorează micșorării dimensiunii ghemurilor macromoleculare. Aceasta poate avea loc fie ca rezultat al micșorării masei moleculare a polimerului datorită degradării, fie datorită micșorării coeficientului de expansiune a ghemului macromolecular. Pentru a se stabili cauza reală a micșorării $[\eta]$ s-au evaporat la vid, la temperatura camerei, soluțiile încălzite cea mai lungă perioadă de timp (24 ore) la toate cele trei temperaturi, apoi s-a făcut redizolvarea polimerului în apă distilată. Rezultatele (fig. 2, curba *3'*) arată că la temperatura de 40°C se reobține aceeași valoare a $[\eta]$, la 60°C, $[\eta]$ a soluției inițiale este de 1,08 mai mare, iar la 80°C de 3,29 ori. Comparînd curba *3'* cu *3* se observă că, pentru toate temperaturile, curba *3* se găsește sub *3'* (la 40°C $[\eta]$ soluției inițiale este de 1,07 ori mai mare, la 60°C de 1,30 ori, iar la 80°C de 3,91 ori). Deci, în urma evaporării și redizolvării, dimensiunile ghemurilor macromoleculare cresc față de cele din soluțiile încălzite, fără a ajunge însă la dimensiunile inițiale, cu excepția temperaturii de 40°C.

Situarea curbei *3* sub curba *3'* se poate explica în felul următor: datorită legăturilor de hidrogen care se stabilesc între grupele amidice și apă și între grupele carboxilice și apă, ghemurile macromoleculare înglobează o cantitate mare de apă la dizolvare, avînd un coeficient de expansiune ridicat. Mărind temperatura, în special peste 60°C, legăturile de hidrogen se rup și ghemurile macromoleculare devin mai compacte. La scăderea ulterioară a temperaturii, ca rezultat al apropierii segmentelor macromoleculare, este favorizată formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare, ceea ce conduce la stabilizarea dimensiunii mai reduse a ghemurilor și înglobarea unei cantități mai mici de apă decît la redizolvare. Curba 3' demonstrează, deci, că pînă la 40°C degradarea poliacrilamidei în soluție nu are loc; între 40 și 60°C aceasta este, practic, neglijabilă, scăderea viscozității intrinseci la încălzirea soluției datorîndu-se, în principal, desolvatării ghemurilor macromoleculare. După 60°C, și în special după 70°C, predomină degradarea, la 80°C fiind preponderentă.

În concluzie, se poate spune că poliacrilamidele sînt aditivi eficienți pentru reducerea pierderilor de presiune la curgerea turbulentă a apei prin conducte la temperaturi pînă în jur de 60°C.

Un alt factor important pentru efectul de reducere a pierderilor de presiune îl constituie modificarea în timp a viscozității soluțiilor de poliacrilamide, sau așa-numitul fenomen de îmbătrînire [12]. Fenomenul este important atît pentru stocarea soluțiilor relativ concentrate, utilizate pentru injectare sau prepararea soluțiilor foarte diluate, cît și pentru timpul de păstrare al soluțiilor foarte diluate. De aceea, îmbătrînirea s-a studiat pentru două concentrații inițiale de PAA Medasol 7530 pulbere, șarja 4: 0,1275% și 25 p.p.m. la temperatura camerei. Pentru a asigura omogenitatea, determinările au început la 24 ore de la punerea în contact a PAA cu apa. Viscozitatea intrinsecă a soluțiilor cu concentrația 25 p.p.m. nu se

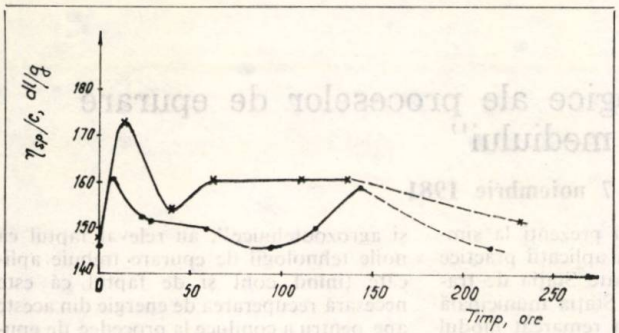


Fig. 3. Dependența viscozității reduse de timpul scurs de la prepararea soluțiilor de PAA cu concentrațiile inițiale:
● — 25 p.p.m; × — 0,1275 %

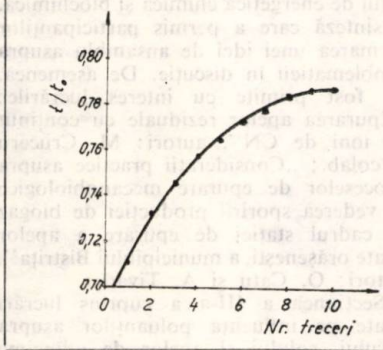


Fig. 4. Dependența eficienței reducerii pierderilor de presiune de numărul de treceri pentru soluția de 40 concentrația p.p.m.

poate determina, fiind prea diluate. În plus, viscozitatea redusă a soluțiilor de PAA hidrolizate nu variază liniar cu concentrația polimerului, deci extrapolarea la concentrație zero este imposibilă. Din acest motiv, în locul viscozității intrinseci s-a măsurat viscozitatea redusă la concentrația 25 p.p.m. Rezultatele, reprezentate în figura 3, arată că, pentru ambele concentrații, are loc o creștere bruscă a viscozității reduse în prima perioadă de timp, urmată de o scădere bruscă, pînă în jurul unei valori apropiate de cea inițială. După aceea, comportarea soluțiilor cu cele două concentrații este diferită: soluția cu concentrația 25 p.p.m. prezintă, în continuare, o scădere lentă a viscozității reduse, cu un minimum pentru 96 ore, apoi o creștere cu un maximum la 143 ore, după care urmează iarăși o scădere spre valoarea inițială; soluția mai concentrată prezintă o nouă creștere pînă la 63 ore, urmează un platou pînă la 134 ore, apoi scade lent.

Din cele relatate rezultă că, pentru a avea o eficiență cît mai constantă, soluțiile diluate trebuie folosite la 48—95 ore de la preparare, iar cele concentrate la 80—160 ore.

Fenomenul de îmbătrînire a soluțiilor de PAA se explică prin descurcarea lanțurilor macromoleculare în timp. Cu cît soluția este mai diluată, cu atît timpul necesar este mai scurt. Ca rezultat al fluctuațiilor poate avea loc și agregarea macromoleculelor.

Trecerea repetată a aceleiași soluții prin conductă, sau utilizarea circuitelor închise, conduce la micșorarea eficienței aditivului cu creșterea numărului de treceri datorită fenomenului de degradare mecanică a polimerului. Viteza de degradare depinde de tipul de polimer, concentrație și tensiunea de forfecare. Ramakrishnan și Rodriguez [13] au găsit că viteza de degradare depinde și denatura solventului, deci de conformația macromoleculelor în soluție. Studiile făcute de Zakin și Hunston [14] au arătat că pentru un set de condiții de curgere și un sistem polimer-solvent dat degradarea are loc pînă la o valoare limită a masei moleculare a polimerului, mai mică într-un solvent slab decît într-un solvent bun.

Pentru PAA cel mai bun solvent este apa, deci polimerii nu trebuie să prezinte o degradare prea accentuată. Experimental s-a studiat degradarea PAA Medasol RPC cu concentrația 40 p.p.m., prin trecere repetată printr-o conductă de material plastic cu diametrul de 0,65 cm și lungimea de 1,87 m, utilizînd instalația descrisă în partea experimentală. Curgerea s-a realizat prin cădere liberă, diferența de nivel și diametrul conductei asigurînd un număr Reynolds egal cu 12420. Ca măsură a eficienței PAA s-a luat raportul dintre timpul t de curgere a volumului V de soluție și timpul de curgere t_0 al aceluiași volum de apă. Pentru setul de condiții și PAA amintite s-a obținut că degradarea încetează după un număr de opt treceri (fig. 4).

Concluzii

Pentru determinările de reducere a pierderilor de presiune la curgerea turbulentă a apei prin conducte s-au utilizat poliacrilamide nehidrolizate și hidrolizate, pentru care s-au determinat următoarele caracteristici:

— masa moleculară medie viscozimetrică;

— gradul de hidroliză;

— dependența viscozității soluțiilor de concentrație în intervalul 5—30 p.p.m.;

— dependența viscozității soluțiilor cu concentrația 30 p.p.m. de temperatură în intervalul 18—40°C;

— viscozitățile intrinseci ale soluțiilor încălzite la 40, 60 și 80°C timp de 6, 12 și 24 ore;

— viscozitățile intrinseci ale soluțiilor încălzite timp de 24 ore la 40, 60 și 80°C, evaporate la vid și redizolvate;

— îmbătrînirea soluțiilor de PAA cu concentrațiile de 25 p.p.m. și 0,1275% în intervalul 0—230 ore;

— degradarea polimerului în funcție de numărul de treceri prin conductă pentru soluția cu concentrația 40 p.p.m. și setul de condiții dat de instalație.

Cunoașterea tuturor acestor caracteristici este absolut necesară pentru prevederea condițiilor de utilizare practică a poliacrilamidelor în scopul reducerii pierderilor de presiune la diferite sisteme de transport a apei.

Bibliografie

1. LECA, A., LECA, M. și IONESCU, D., Rev. chim., **32**, nr. 10, 1981, p. 982.
2. PATTERSON, G. K., ZAKIN, J. L. și RODRIGUEZ, . M., Ind. Engng. Chem., **61**, 1969, p. 22.
3. WEBER, W. și FRITZ, W., Rheol. Acta., **3**, 1963, p. 34.
4. ***Polyacrylamide în "New Product Buletin", American Cianamid Co., New York, 1955.
5. PYE, D. J. și PATTERSON, J. A., Brevet S.U.A. 522851 1956, cf. ref. 4.
6. LUMLEY, H. L., Ann. Revs. Fluid Mech., **1**, 1969, p. 367.
7. COX, L. R., DUNLOP, E. H. și NORTH, H. M., Nature, **249**, 1974, p. 243.
8. BERMAN, N. S., Polymer Engng. Sci., **20**, 1980, p. 451.
9. MILLWARD, A. și LILLEY, G. M., Conf. Drag Red., Cambridge, 1974. lucrarea Al.
10. FUOSS, R. M., Discuss. Faraday Soc., **11**, 1951, p. 125.
11. FLORY, P. J. și FOX, T. G., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1904.
12. GARDNER, K. L., MURPHY, W R. și GEEHAN, T. G., J. Appl. Polymer Sci., **22**, 1978, p. 881.
13. RAMAKRISHNAN, B. C. și RODRIGUEZ, F., AIChE Symp. Series, **69**, 1973, p. 52.
14. ZAKIN, J. L. și HUNSTON, D. L., J. Appl. Polymer Sci., **22**, 1978, p. 1763.

Intrat în redacție: 8. IV. 1981.

cronică

Al II-lea Simpozion „Bazele biologice ale proceselor de epurare și protecției mediului"

Bistrița — Năsăud, 5 — 7 noiembrie 1981

„Trăim o epocă în care lărgirea sferei de cunoaștere științifică înnobilează omul, îi dă forțe, noi dimensiuni spirituale, orizonturi nemărginite. Pătrunzînd tot mai adînc în tainele materiei, ale vieții și creației, omul devine tot mai conștient de forța și capacitatea sa de a transforma natura, lumea, societatea, în conformitate cu aspirațiile și voința sa. Se poate spune că, o dată cu progresul științei, omul se transformă în făuritor al propriului său destin, al vieții și naturii înconjurătoare". În spiritul acestor idei prezentate de tovarășul Nicolae Ceaușescu la Conferința națională a cercetării și proiectării, s-a desfășurat în zilele de 5—7 noiembrie 1981, în orașul Bistrița, cel de-al II-lea Simpozion „Bazele biologice ale proceselor de epurare și protecției mediului", manifestare de prestigiu organizată sub egida: Institutului central de biologie, a Institutului de științe biologice-București, a Consiliului Popular al județului Bistrița-Năsăud, a Consiliului Național al Apelor și al Institutului agronomic „Dr. Petru Groza"-Cluj-Napoca. La simpozion au participat 350 de specialiști din domeniul biologiei, chimiei, matematicii, fizicii, electronicii, medicinei, hidrotehnicii, arhitecturii, economiei iș gospodăririi apelor.

Deschiderea festivă a avut loc la Casa municipală de cultură, din Bistrița în ziua de 5 noiembrie, în prezența a peste 400 delegați.

Lucrările simpozionului au fost deschise de prof. dr. doc. G. Zarnea, directorul Institutului central de biologie, care, în cuvîntul său, a urat succes deplin lucrărilor.

Din partea Consiliului național pentru protecția mediului înconjurător, prof. M. Barna a transmis participanților salutul președintelui prof. V. Ianovici și urarea de succes în desfășurarea lucrărilor simpozionului.

De un deosebit interes a fost referatul intitulat „Apa și mediul", susținut de I. Iliescu, președintele Consiliului Național al Apelor.

Mihail Florescu, ministru secretar de stat, la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, a prezentat referatul „Ecosistem, om, poluare". Din referat s-a desprins ideea că în actualul context al dezvoltării economiei naționale s-au intensificat preocupările pentru lărgirea bazei energetice și de materii prime și pentru asigurarea de noi resurse, depistarea și punerea în valoare a noi zăcăminte utile, petrol și gaze. Se dezvoltă tehnologiile de utilizare cît mai eficientă a minereurilor sărace.

În încheierea ședinței inaugurale a luat cuvîntul L. Tănase, vicepreședinte al Consiliului Popular al județului, Bistrița-Năsăud, care a prezentat un amplu referat privind realizările și perspectivele de dezvoltare a județului.

După ședință, reprezentanții celor 56 de ministere, institute și întreprinderi din toate județele țării prezenți la simpozion au participat la aplicații practice pe teren. Au fost vizitate Stația de tratare a apei-Bistrița, și Stația municipală de epurare-Bistrița. S-a remarcat modul de prezentare, funcționalitatea și grija care a stat în atenția colectivelor de la Întreprinderea județeană de gospodărire comunală și locativă de a pune în aplicare toate cunoștințele moderne de tratare și epurare a apei.

În continuare lucrările simpozionului s-au desfășurat în stațiunea Sîngeorz-Băi, unde ședințele au avut loc pe patru secțiuni.

Institutul central de chimie a fost prezent la acest simpozion prin Institutul de energetică chimică și biochimică și Institutul de cercetare și proiectare pentru epurarea apelor reziduale. Cercetătorii celor două institute au fost prezenți cu un număr important de comunicări (19), prezentate în toate secțiunile, lucrări de sinteză asupra problematicii protecției mediului, sau de detaliu, rezultate din tematica de cercetare.

Institutul de energetică chimică și biochimică, prin laboratorul de biotehnologie, a fost înscris în program cu următoarele lucrări: „Studii asupra dinamicii enzimatice în procesele de bioconversie", autori A. Popa și colab.; „Fitomasa și potențialul său bioenergetic în filiera de conversie biochimică", autori Florica Macovei și colab.; „Cercetări asupra potențialului de bioconversie a unor deșeuri din industria chimică la produse utile", autori R. Giurcă și colab.; „Studii privind influența diferitelor categorii de detergenți asupra unor specii de macrofite și microfite acvatice," autor Florica Macovei și lucrarea „Influența unor poluanți asupra fotosintezei și respirației la macrofite acvatice submerse", autor Eugenia Stancu.

Comunicările prezentate de specialiștii Institutului central de chimie au demonstrat încă o dată importantul rol și loc al biologiei și biologilor în vastul domeniu al chimiei.

Secțiunea I a avut ca temă bazele biologice ale proceselor de poluare și epurare. Lucrările prezentate au relevat importanța cercetărilor privind efectele biologice și economice ale poluării și necesitatea aprofundării acestor cercetări. De un deosebit interes s-au bucurat lucrările prezentate de Ileana Dinu, „Poluarea și alimentul. Interferența poluanților cu moleculele proteice specifice și informaționale"; Gh. Zamfir și V. Bejan, „Efectele ecologice și economice determinate de poluarea mediului"; I. Lazăr, „Prevenirea poluării mediului înconjurător prin îndepărtarea pe cale microbiologică a agenților poluanți din combustibili.

Lucrările secțiunii a II-a, cu tema „Procedee și tehnologii de epurare a apelor uzate, recuperarea de energie din apele uzate orășenești, industriale și agrozootehnice", au relevat faptul că noile tehnologii de epurare trebuie aplicate ținînd cont și de faptul că este necesară recuperarea de energie din aceste ape pentru a conduce la procedee de epurare eficiente și la un preț de cost scăzut.

Secțiunea a fost deschisă printr-un amplu referat „Tehnologiile biologice și protecția mediului", autori: G. Musca, R. Giurcă și Florica Macovei — Institutul de energetică chimică și biochimică, o sinteză care a permis participanților formarea unei idei de ansamblu asupra problematicii în discuție. De asemenea, au fost primite cu interes lucrările: „Epurarea apelor reziduale cu conținut de ioni de CN", autori: M. Cruceru și colab.; „Considerații practice asupra proceselor de epurare mecanobiologice în vederea sporirii producției de biogaz în cadrul stației de epurare a apelor uzate orășenești, a municipiului Bistrița", autori: O. Catu și A. Tivadar.

Secțiunea a III-a a cuprins lucrări axate pe influența poluanților asupra aerului, solului și apelor de adîncime și suprafață. Lucrările au prezentat variate aspecte de o deosebită importanță teoretică și practică, reliefînd nivelul actual de dezvoltare a problemelor de protecție în țara noastră. Acțiunea factorilor poluanți asupra mediului ambiant, complexitatea cercetărilor, impune colaborarea interdisciplinară a specialiștilor. Au fost apreciate următoarele lucrări: „Utilizarea biotestelor pe protozoare pentru stabilirea limitelor de admisibilitate ale poluanților chimici în apele reziduale epurate prin treapta biologică", autor Simona Apostol și „Efecte ale apelor uzate celulozice asupra unor specii de crustacee planctonice", autori C. Rujinschi și Rodica Rujinschi.

Secțiunea a IV-a a avut ca temă „Fenomenele bioenergetice în ecosisteme". A fost prima dezbatere cu această temă din țara noastră și interesul specialiștilor s-a manifestat prin numărul mare de comunicări prezentate în ședințele secțiunii. Această întîlnire marchează acumulări cantitative și calitative de eforturi de lucru, căutări și cercetări în direcții neconvenționale, legate de fenomene mult discutate care, puse în fața demonstrației, și-au făcut loc în frontul rigorii științifice. S-a demonstrat că lumea viului este abia acum abordată din punct de vedere sistemic căutîndu-se punerea în evidență atît a interacțiunilor interne, cît și a celor cu mediul înconjurător, încercîndu-se și o finalizare cibernetică a acestora prin alăturarea informației ca mesager și expresie a legităților sinergice cu factorii de acțiune.

În dezbaterile care au avut loc s-a ajuns la concluzia necesității de permanentizare a reuniunilor științifice cu tematica abordată în cadrul acestei secțiuni.

EUGENIA STANCU și I. ANDREESCU

VIRGIL PAMFIL

Calculul și simularea coloanelor de distilare cu ajutorul unui minicalculator

C. Z. 66.048.37:681.3

Familiara metodă grafică Mc. Cabe — Thiele este înlocuită printr-un algoritm de calcul din taler în taler implementat pe un calculator mic. După aflarea numărului de talere, algoritmul poate simula funcționarea coloanei pentru alt set de variabile de operare.

The familiar Mc. Cabe — Thiele's graphical procedure is replaced by a tray to tray computational algorithm which is run on small computers. Once the plate number is known, one can simulate the column operation for a new set of operating parameters.

Известный графический метод Мэк—Кейб—Тиле заменяется альгорифмом по — тарелочного расчета, введенным в миникалькулятор. Раз число тарелок расчитано, или известно в случае существующих колонн, альгорифм может симулировать работу коллонны при различных параметрах оперирования.

Coloanele de distilare cu o singură alimentare din care se separă două fracțiuni lichide una „ușoară" de vîrf și alta „grea" ca produs de blaz, satisfac majoritatea aplicațiilor.

De asemenea, în multe cazuri, alimentarea o constituie un amestec binar pentru separarea căruia numărul de talere se determină cu metoda grafică Mc. Cabe — Thiele.

Această metodă conduce la rezultate surprinzător de exacte și în cazul a numeroase amestecuri multicomponente întîlnite în practica industrială [1], fapt care îi extinde domeniul de utilizare corespunzător. Astfel de amestecuri multicomponente se numesc pseudobinare și se definesc prin doi componenți cheie, componentul cheie „ușor" și componentul cheie „greu".

Descrierea metodei Mc. Cabe-Thiele nu se consideră necesară, dar se reamintește că precizia rezultatelor este influențată de scara diagramei și că scade mult cînd volatilitățile celor doi componenți nu diferă substanțial sau cînd se specifică o puritate mare a produselor distilării. De asemenea, un dezavantaj major este acela că în timp ce numărul de talere pentru a realiza o anumită separare poate fi determinat direct dacă se cunoaște refluxul, invers, determinarea refluxului pentru un număr dat de talere este posibilă numai prin încercări succesive, fără a menționa că aplicarea eficienței Murphree este practic prohibită.

Toate aceste dezavantaje se elimină înlocuind metoda grafică cu o metodă echivalentă de calcul din taler în taler, care poate fi implementată pe un calculator mic.

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

Modelul matematic

Punctul A (fig. 1) care este intersecția curbei de echilibru (8) cu dreapta „q" (15) împreună cu punctul de coordonate $x = y = x_D$ definesc dreapta de operare din zona de concentrare a coloanei care corespunde refluxului minim R_m. Relațiile (2) și (3) reprezintă coordonatele punctului A, iar valoarea refluxului minim R_m se obține cu relația (4). Valoarea efectivă a refluxului R poate fi considerată ca un multiplu al refluxului minim, adică $R = MR_m$, în care caz dreapta de operare efectivă a zonei de concentrare are panta dată de relația (5).

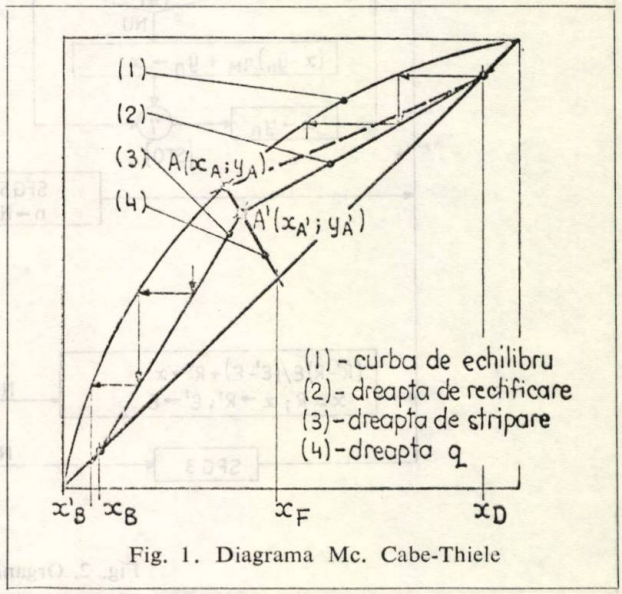


Fig. 1. Diagrama Mc. Cabe-Thiele

Dreapta de operare a zonei de epuizare este definită de punctele A' și cel de coordonate $x = y = x_B$. Coordonatele $y_{A'}$ și $x_{A'}$ se obțin cu relațiile (6) și respectiv (7), iar panta dreptei de epuizare (stripare) cu relația (9). Relația (10) este expresia comună a dreptelor de operare unde, după caz, $x_0 = x_D$; $m_0 = m_R$ și respectiv, $x_0 = x_B$; $m_0 = m_s$.

Valoarea corectată y, ținînd seama de eficiența Murphree, η_M se obține cu relația (11), iar dacă se folosește eficiența globală η_G, numărul real de talere N, ca număr întreg, se obține cu relația (12), unde constanta 200 a fost arbitrar aleasă ca fiind numărul maxim admis de talere teoretice.

Relații de calcul

$$b = (1 - \alpha)\,(q + x_F) + \alpha \tag{1}$$

$$x_A = \frac{2x_F}{b + \sqrt{b^2 + 4\,(\alpha - 1)\,q\,x_F}} \tag{2}$$

$$y_A = \frac{\alpha\,x_A}{1 + (\alpha - 1)\,x_A} \tag{3}$$

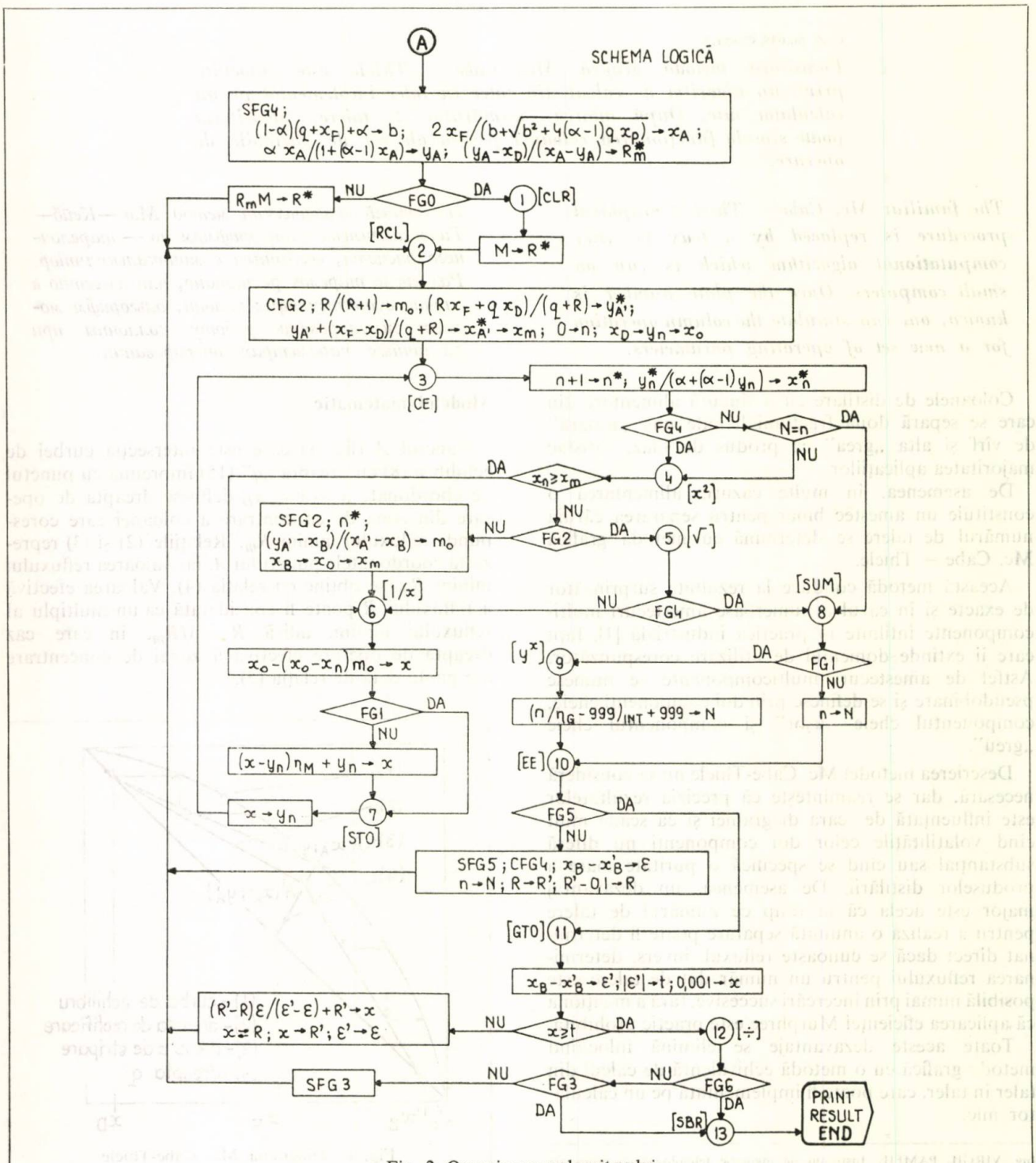


Fig. 2. Organigrama algoritmului

$$R_m = \frac{y_A - x_D}{x_A - y_A} \quad (4)$$

$$m_R = \frac{R}{R+1} \quad (5)$$

$$y_A' = \frac{Rx_F + qx_D}{q+R} \quad (6)$$

$$x_A' = y_A' + \frac{x_F - x_D}{q+R} \quad (7)$$

$$x_n = \frac{y_n}{\alpha + (\alpha - 1)\, y_n} \quad (8)$$

$$m_S = \frac{y_A' - x_B}{x_A' - x_B} \quad (9)$$

$$y^{(n+1)} = x_0 - (x_0 - x_n)\, m_0 \quad (10)$$

$$y^{(n+1)} = [x_0 - (x_0 - x_n)\, m_0 - y_n]\, \eta_M + y_n \quad (11)$$

$$N = \left(\frac{n}{\eta_G} - 200 \right)_{\text{INT}} + 200 \quad (12)$$

$$B = \frac{x_F - x_D}{x_B - x_D} \quad (13)$$

$$D = 1 - B \quad (14)$$

$$y = \frac{q}{q-1}\, x - \frac{x_F}{q-1} \quad (15)$$

$$R'' = \frac{(R' - R)\varepsilon}{\varepsilon' - \varepsilon} + R' \quad (16)$$

Relaţii de definiţie

$$q = \frac{H_V - H}{r} \quad (17)$$

$$V = L + D \quad (18)$$

$$L = RD \quad (19)$$

Algoritmul

Algoritmul a fost conceput pentru calculul de sus în jos, primul taler fiind considerat cel din vîrful coloanei. Separarea unui amestec în care fracţia molară de component cheie uşor este x_F, poate fi specificată în indiferent care din următoarele trei variante: x_D şi x_B; x_D şi D sau x_B şi B.

Este, de asemenea, prevăzută opţiunea utilizatorului (FGO) de a specifica un anumit reflux $R = M$, sau o valoare M care este interpretată ca multiplicator al refluxului minim, în care caz se calculează în prealabil refluxul minim. O altă opţiune (*FG* 1), se referă la posibilitatea de a lua în consideraţie fie eficienţa globală, fie eficienţa locală Murphree.

Figura 2 reprezintă organigrama completă a algoritmului, prin care după ce s-a determinat numărul real de talere, se află prin încercări succesive refluxul exact, care este de regulă mai mic decît cel folosit iniţial, deoarece de regulă x_B calculat iniţial are o valoare $x_B' < x_B$ specificat. Conceput astfel, algoritmul permite atît efectuarea unui calcul de dimensionare (pentru determinarea numărului real necesar de talere şi poziţia alimentării) cît şi simularea unor coloane existente pentru a afla:

— cum se modifică puritatea produselor cînd se schimbă compoziţia alimentării sau/şi starea sa termică q pentru un reflux dat;

— care trebuie să fie refluxul pentru a obţine o altă puritate a unuia sau ambelor produse în condiţiile aceleiaşi alimentări;

— care trebuie să fie refluxul pentru a menţine calitatea produselor dacă se schimbă compoziţia alimentării sau/şi starea sa termică q etc.

Deşi bilanţul de materiale pe care se bazează calculele se raportează la un mol produs de alimentare, cu algoritmul descris se poate simula funcţionarea coloanei şi la o variaţie a debitului de alimentare.

De fiecare dată, în funcţie de variabilele de operare alese, se recalculează datele de intrare pentru a fi compatibile cu algoritmul.

Programul şi instrucţiuni de operare

S-a utilizat calculatorul T.I-59, cu menţiunea că algoritmul poate fi implementat pe orice alt calculator echivalent.

Comanda de START se realizează prin apăsare pe tasta *A*.

În timpul executării programului, calculatorul afişează mesaje de forma *M*, *MMMM* . . ., unde *M* este numărul mesajului format din două cifre (*M* = 01, 02, . . . 10). Operarea programului se desfăşoară pe baza acestor mesaje care arată fie ce dată de intrare este necesară, fie comanda manuală care trebuie executată pentru continuarea calculelor.

Lista şi conţinutul acestor mesaje este prezentată în tabelul 1 care cuprinde şi datele de intrare folosite pentru testarea programului.

Exemplele de calcul sînt preluate din [1], confirmîndu-se versatilitatea algoritmului conceput, în aplicaţii de dimensionare, de verificare, de simulare.

EXEMPLE DE CALCUL

Tabelul 1

DATE DE INTRARE

M	Data	Exemplul 1	Exemplul 2
01	q	1	1
02	α	1,85	1,332
03	M	2,965	5,87
04	η	1	0,8
05	x_D	0,98	
	sau		
	B	→	0,4166
06	x_F	0,51	0,575
07	x_B	0,015	0,05
	sau		
	D		
08	FG0		
	1 DA	→	
	2 NU	1	2
09	FG1		
	1 DA	→	1
	2 NU	2	
10	$(x_D;\ x_F;\ x_B)$	1	
	1		
	$(x_D;\ x_F;\ D)$		
	2		
	$(B;\ x_F;\ x_B)$	→	3
	3		

Tabelul 2

ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

00	i; n	10	x_m
01	q	11	x_A; x_A'
02	α	12	y_A; y_A'
03	M	13	R; R_{exact}
04	η	14	m_0
05	x_D sau B; x_D	15	x_0
06	x_F	16	ε
07	x_B sau D; x_B	17	R'; R
08	x_n; x_B; x_B'	18	N
09	y_n	19	ε'

Tabelul 3

REZULTATE *

Mărimea	Exemplul 1	Exemplul 2
R_m	2,2	4,5
R	2,965	5,87
TA	13	19
y_A'	0,6313	0,6296
x_A'	0,5100	0,4825
n	26	39
N	26	39
R_{EX}	2,899	5,854
x_B	0,0147	0,0499
B	0,4897	0,4166
D	0,5105	0,5834

*) Programul în opțiunea — CFG6 — permite tipărirea suplimentară a compoziției lichidului și vaporilor pe fiecare taler.

Concluzii

Aceleași exemple de calcul au fost rulate și cu programul care are la bază algoritmul pentru determinarea numărului de talere și refluxului optim [3].

Compararea rezultatelor a arătat că în cele două exemple prezentate în [1] s-a folosit refluxul optim așa cum era de presupus și că utilizarea algoritmului pentru determinarea numărului de talere și refluxului optim plasează soluția problemei în domeniul optimului, putînd fi folosit pentru predimensionare.

La rezolvarea unor probleme noi de separare prin distilare a amestecurilor binare sau pseudobinare, se poate deci proceda astfel:

1. Se determină numărul de talere și refluxul optim.

2. Se verifică datele obținute cu algoritmul de calcul din taler în taler.

3. Se calculează refluxul exact R_{exact} compoziția lichidului și vaporilor pe fiecare taler și poziția talerului de alimentare.

4. Se procedează, dacă este cazul, la simularea coloanei bazat pe schema de reglare adoptată, în scopul determinării influenței unor abateri în condițiile de operare, asupra compoziției și debitelor produselor.

Notații

b — coeficient, definit prin relația (1);
α — volatilitatea relativă a componentului cheie ușor (față de componentul cheie greu);
q — starea termică a alimentării definită prin relația (17) ($q = 0$: vapori saturați; $q = 1$: lichid la 0°C; $q < 0$: vapori supraîncălziți);
H_V — entalpia produsului de alimentare în stare de vapori saturați, kcal/kg;
H — entalpia produsului de alimentare în starea reală, kcal/kg;
r — căldura de vaporizare a produsului de alimentare, kcal/kg;
x_F — fracția molară a componentului cheie ușor în produsul de alimentare;
x_A — abscisa punctului A — Fig. 1 (A fiind intersecția curbei de echilibru (8), cu dreapta „q" (15); aparține și dreptei de rectificare (10), corespunzătoare refluxului minim, R_m).
y_A — ordonata punctului A;
R_m — refluxul minim;
M — multiplicator al refluxului minim ($MR_m = R$), sau valoarea adoptată a refluxului ($M = R$);
R — refluxul ($R = MR_m$ sau $R = M$) definit prin relația (19);
V — debitul de vapori la vîrful coloanei, Moli;
L — debitul de lichid care intră în coloană ca reflux, Moli;
x_D — fracția molară a componentului cheie ușor în distilat;
m_R — panta dreptei de rectificare;
y_A' — ordonata punctului A' — *Fig.* 1 (A' fiind intersecția dreptei „q" (15) cu dreapta de rectificare);
x_A' — abscisa punctului A';
x — fracția molară a componentului cheie ușor în lichid;
TA — talerul de alimentare
y — fracția molară teoretică a componentului cheie ușor în vapori;
m_S — panta dreptei de stripare;
x_B — fracția molară a componentului cheie ușor în produsul de blaz;
x_B' — idem, valoarea rezultată inițial;
x_0 — constantă în ecuația dreptei de operare (10) (pentru dreapta de rectificare; $x_0 = x_D$; pentru dreapta de stripare, $x_0 = x_B$);
m_0 — panta dreptei de operare (10) (pentru dreapta de rectificare, $m_0 = m_R$; pentru dreapta de stripare, $m_0 = m_S$);
η_M — eficiența locală Murphree;
η_G — eficiența globală (medie);
n — numărul de talere bazat pe eficiența Murphree;
B — fracția de produs de blaz;
D — fracția de distilat;
ε — abaterea admisă
N — numărul de talere bazat pe eficiența globală (medie).

Bibliografie

1. BUCKLEY, P. S., COX R. K. CEP, iunie 1978, p. 49—55.
2. BENENATI, R. F. Chem. Engng, mart. 1977, p. 129—132.
3. PAMFIL, V,. Rev. chim. 32, nr. 10, 1981, p. 999

Intrat în redacție: 27. III. 1981

SPERANȚA TĂNĂSESCU
DUMITRU I. MARCHIDAN

Pile galvanice cu electrolit solid

II. Studiul termodinamic al unor oxizi de uraniu nestoichiometrici la temperaturi ridicate*

C.Z. 621.351

În lucrare sînt prezentate în mod succint rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul Centrului de chimie fizică — ICECHIM, cercetări care au vizat punerea la punct a metodei de măsurare a F.E.M. la pile cu electrolit solid (precum și a metodei de titrare coulometrică) în scopul utilizării ei în studii termodinamice la temperaturi înalte, cu aplicabilitate în tehnologia materialelor nucleare și în metalurgia fizică.

The results of the investigations carried out at the Center of Physical Chemistry — ICECHIM, regarding the finalization of the EMF measurements to cells with solid electrolyte as well as the coulombmetric titration method for the utilization in the thermodynamic studies at high temperatures with application to nuclear material technology and physical metallurgy are briefly presented.

В работе коротко представлены результаты исследований, проведенных в Центр Физической химий — ИЧЕКИМ в целях разработки метода измерения ЭДС элементов с твердым электролитом (а также метода кулометрического титрования). Такие методы могут применяться для термодинамического изучения, при высоких температурах, технологических аспектов ядерных материалов и физической металлургии.

Studiul termodinamic al unor oxizi de uraniu nestoichiometrici la temperaturi ridicate

Oxizii uraniului ocupă un loc deosebit de important în tehnologia reactoarelor nucleare. Pentru obținerea oricărei forme de combustibil nuclear este necesar să se treacă prin faza de oxid. Sistemul uraniu — oxigen este totodată unul dintre cele mai complexe sisteme metal — oxigen, datorită posibilității existenței în afara oxizilor stoichiometrici și a unor compuși de compoziție nestoichiometrică.

Studiul nestoichiometriei în oxizii de uraniu ca și studiul acelor proprietăți care depind de raportul O/U și care dau seama cu promptitudine de orice variație a compoziției — așa cum este cazul proprietăților termodinamice — prezintă o mare importanță pentru caracterizarea și controlul calitativ al compușilor nucleari, contribuind astfel la îmbunătățirea tehnologiei de preparare a materialelor nucleare.

Pe lîngă aceasta, trebuie subliniată importanța teoretică a studiului proprietăților termodinamice ale oxizilor de uraniu, faptul că orice determinare în plus a caracteristicilor lor termodinamice constituie un pas spre elucidarea diagramei de faze a sistemului U—O, atît de discutată și controversată.

Scopul cercetărilor inițiate în laboratorul nostru a fost acela de a obține prin aplicarea metodei pilelor cu electrolit solid, datele referitoare la proprietățile termodinamice ale unor oxizi de uraniu nestoichiometrici cuprinși între UO_2 și U_3O_8, nestudiați încă, sau studiați prin alte metode și de a corela rezultatele cu acelea obținute anterior pentru alți oxizi ce fac parte din aceleași regiuni de fază ca și oxizii cercetați. În urma determinărilor efectuate în domeniul de temperatură 1073—1373 K s-au calculat energiile, entalpiile și entropiile libere parțial — molare, cantitățile molare integrale corespunzătoare, precum și presiunile parțiale ale oxigenului la echilibru, punînd în evidență variația acestor proprietăți cu temperatura și compoziția [1—6]. De asemenea, s-au determinat punctele tranzițiilor de fază pe care le prezintă unii dintre oxizii studiați. Valorile obținute au permis stabilirea limitelor de fază și caracterizarea termodinamică a unor oxizi de uraniu nestoichiometrici care, aflîndu-se la limita diferitelor faze, prezintă variații caracteristice ale proprietăților lor termodinamice. Prin cuplarea măsurătorilor F.E.M. cu tehnica de titrare coulometrică în stare solidă, s-a urmărit modificarea raportului O/U [7]. Astfel, pornind de la compuși cu compoziție predeterminată, s-au obținut noi compoziții nestudiate din sistemul UO_2—U_4O_9, pentru care s-au determinat, de asemenea, proprietățile termodinamice.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **32**, nr. 11, 1981, p. 1082

Dr. chim. SPERANȚA TĂNĂSESCU și dr. doc. chim. DUMITRU I. MARCHIDAN, ICECHIM, Centrul de chimie fizică — București.

Modul de aplicare a metodei F.E.M. în stare solidă în cazul oxizilor de uraniu

Celulele electrochimice utilizate au fost de tipul:

Pt/Fe, wüstită/(0,85 ZrO_2+0,15 CaO)/oxid de uraniu/Pt (I)

Celulele conţin: un electrod de referinţă fier — wüstită (Fe, $Fe_{0,95}O$) cu o energie liberă parţial — molară relativă cunoscută a oxigenului; un electrolit solid ZrO_2 (CaO) care prezintă conductivitate anionică datorită prezenţei vacanţelor în reţeaua oxigenului, un electrod constituit din oxid de uraniu cu raport O/U determinat.

Potenţialul de echilibru al celulei este o măsură a diferenţei între potenţialul de oxigen al oxidului de uraniu şi cel al amestecului la echilibru de Fe şi wüstită. Variaţia energiei libere a celulei poate fi scrisă atît în funcţie de forţa electromotoare E a celulei:

$$\Delta G_{cel} = -4\ FE \qquad (1)$$

cît şi ca diferenţa dintre energia liberă standard de formare a wüstitei în echilibru cu fierul şi energia liberă molară parţială de dizolvare a oxigenului în UO_{2+x}.

$$\Delta G_{cel} = 2\ \Delta G^0_{wüstită} - \Delta\bar{G}_{O_2} \qquad (2)$$

Prin combinarea energiei libere standard de formare a wüstitei, cunoscută din măsurători de echilibru în gaze, cu variaţia energiei libere măsurate a celulei, poate fi obţinută uşor energia liberă molară parţială a oxigenului în echilibru cu oxidul de uraniu respectiv.

Aceasta se deduce şi dacă se porneşte de la reacţia globală virtuală a celulei (I):

$$1{,}9\ Fe + (2/\varepsilon)\ UO_{2+x+\varepsilon} = 2\ Fe_{0,95}\ 0 + \frac{2}{\varepsilon}\ UO_{2+x},\ (\Delta G_{cel})$$

reacţie, care poate fi considerată ca suma a două reacţii parţiale, caracterizate fiecare în parte de o anumită valoare a lui ΔG:

$$1{,}9\ Fe + O_2 = 2\ Fe_{0,95}\ 0 \qquad (\Delta G_1)$$

$$(2/\varepsilon)\ UO_{2+x+\varepsilon} = (2/\varepsilon)\ UO_{2+x} + O_2 \qquad (\Delta G_2)$$

Variaţia energiei libere ΔG_{cel} se poate exprima:

$$\Delta G_{cel} = -4\ FE = (\Delta G_1) + (\Delta G_2) = 2\ \Delta G^\circ\ (Fe_{0,95}\ 0) - \Delta\bar{G}_{O_2}$$

Cunoscînd valoarea $\Delta\bar{G}_{O_2}$, se pot calcula mai departe entalpiile şi entropiile libere molare parţiale şi valorile presiunilor parţiale ale oxigenului la echilibru din relaţiile termodinamice:

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta\bar{G}_{O_2}}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta\bar{H}_{O_2}}{T^2} \qquad (3)$$

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = \Delta\bar{H}_{O_2} - T\Delta\bar{S}_{O_2} \qquad (4)$$

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = \bar{G}_{O_2} - G^0_{O_2} = RT \ln p_{O_2} \qquad (5)$$

Cantităţile molare integrale pot fi calculate din cantităţile molare parţiale. Astfel, energia liberă molară relativă integrală, ΔG, de formare a oxidului de uraniu de orice compoziţie din UO_2 de compoziţie

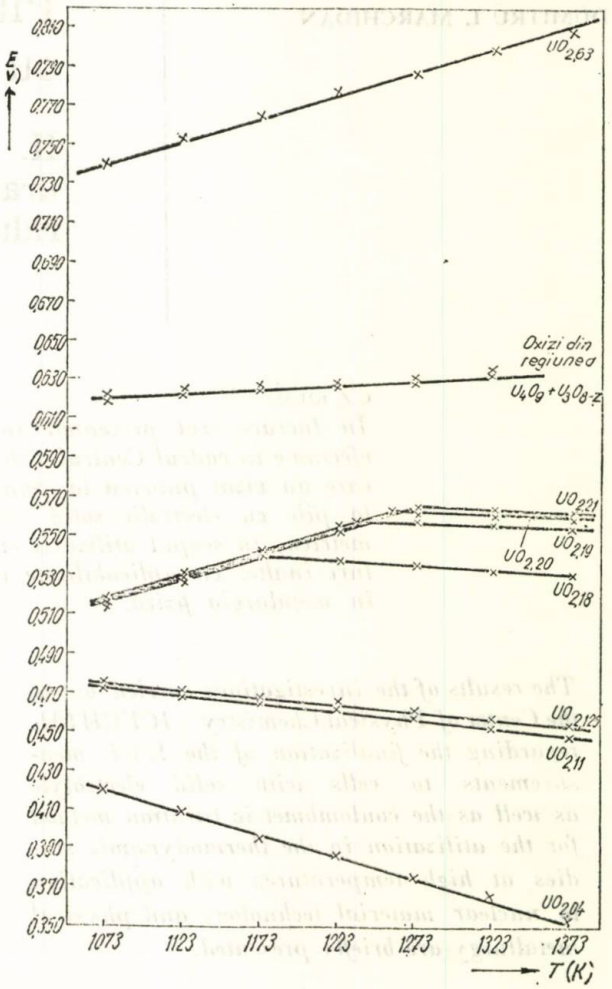


Fig. 1. Variaţia F.E.M. cu temperatura în cazul oxizilor studiaţi.

ideală şi oxigen gaz, poate fi calculată din valorile măsurate ale energiei libere molare parţiale relative ale oxigenului, $\Delta\bar{G}_{O_2}$, prin utilizarea ecuaţiei:

$$\Delta G = (1 - n_{O_2}) \int_0^{n_{O_2}} \frac{\Delta\bar{G}_{O_2}}{(1 - n_{O_2})}\, dn_{O_2} \qquad (6)$$

unde:

n_{O_2} este fracţia molară a oxigenului în UO_{2+x}

Dacă raportul atomic O/U în oxid este $2 + x$, atunci $n_{UO_2} = 2/(2 + x)$ şi $n_{O_2} = x/(2 + x)$.

Utilizînd ecuaţii similare cu (3) şi (4) se obţine căldura molară relativă integrală ΔH şi entropia ΔS.

Din valorile ΔG, ΔH şi ΔS se pot deduce cantităţile molare relative integrale pe gram atom de uraniu:

$$\Delta G/n_{UO_2},\ \Delta H/n_{UO_2} \text{ şi } \Delta S/n_{UO_2}$$

Valorile proprietăţilor termodinamice obţinute pentru fiecare din cei 15 oxizi hiperstoichiometrici, calculate potrivit ecuaţiilor (1)—(6) precum şi instalaţia experimentală utilizată au fost relatate în lucrări anterioare [1—11].

Discuții

Dependența de temperatură a valorilor F.E.M. obținute pentru oxizii studiați în urma măsurătorilor efectuate în domeniul de temperatură 1073—1373 K este prezentată în figura 1.

Rezultatele obținute au impus gruparea oxizilor studiați după cum urmează:

— Oxizii cu rapoartele atomice 2,04; 2,11 și 2,125 pentru care s-a obținut o variație liniară a F.E.M. cu temperatura. Acești oxizi fac parte din seria oxizilor nestoichiometrici UO_{2+x} — cuprinși între UO_2 și U_4O_9 — care formează o singură fază la temperatură înaltă, cu structură tip fluorită.

— Oxizi cu rapoartele atomice 2,18; 2,19; 2,20 și 2,21 pentru care se observă o schimbare bruscă a pantei curbei F.E.M. în funcție de temperatură la 1160, 1233, 1260 și respectiv la 1283 K, ceea ce indică o tranziție de fază la aceste temperaturi, în timp ce sub ele coexistă fazele $UO_{2+x} + U_4O_{9-y}$.

— Oxizii nestoichiometrici $UO_{2,28}$; $UO_{2,30}$; $UO_{2,37}$; $UO_{2,46}$; $UO_{2,50}$; $UO_{2,53}$; $UO_{2,54}$ care fac parte din regiunea de două faze $U_4O_9 + U_3O_{8-z}$.

— Oxidul $UO_{2,63}$ care face parte din seria oxizilor nestoichiometrici U_3O_{8-z} și pentru care s-a obținut o variație liniară a F.E.M. cu temperatura.

Din diagrama care prezintă variația F.E.M. cu temperatura pentru oxizii de uraniu cu raport atomic O/U predeterminat se observă că schimbarea pantei dreptelor obținute indică trecerea de la o regiune de fază la alta.

Prin reprezentarea variației valorilor F.E.M. cu raportul atomic la temperatură constantă, se obține imaginea trecerii de la o regiune de fază la alta, la temperatura respectivă. Figura 2 este o ilustrare a posibilităților de utilizare a rezultatelor măsurătorilor de F.E.M. la pile cu electrolit solid în studiul și completarea diagramei de faze uraniu—oxigen.

Proprietățile termodinamice răspund cu promptitudine trecerii de la o regiune de fază la alta [10]. Concluziile privind variația acestora cu temperatura și compoziția pot fi sumarizate astfel:

— În regiunile de o singură fază (atît timp cît nu au loc transformări de fază), la temperaturi cuprinse între 1073—1373 K, $\Delta\bar{G}_{O_2}$ variază liniar cu temperatura, în timp ce $\Delta\bar{H}_{O_2}$ și $\Delta\bar{S}_{O_2}$ sînt practic independente de temperatură.

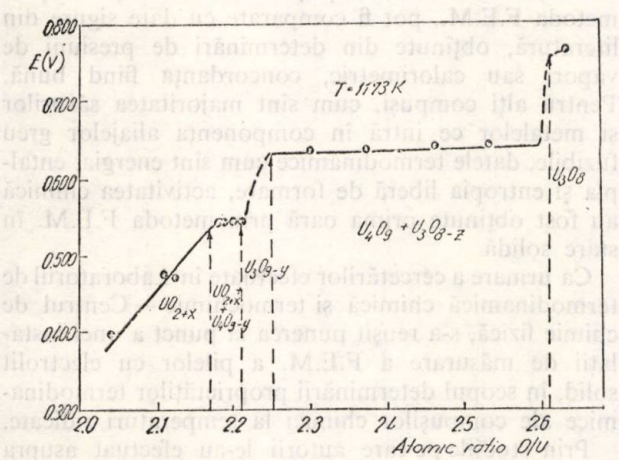


Fig. 2. Variația valorilor F.E.M. cu raportul atomic în cazul oxizilor studiați, la temperatura de 1173 K.

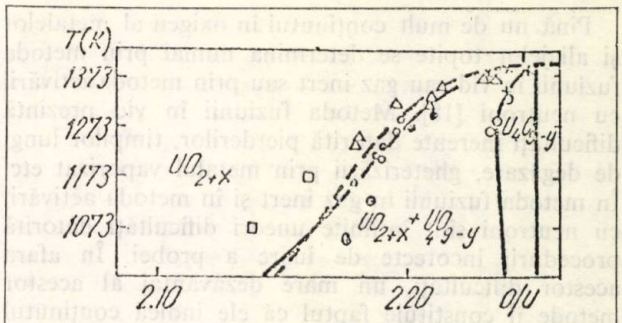


Fig. 3. Limite de fază între UO_{2+x} și $UO_{2+x} + U_4O_9$:
● Această lucrare; □ GRONVOLD [12]; × ROBERTS și WALTER [13]; ● BLACKBURN [14]; Δ ARONSON, RULLI și SCHAUER [15]; ⊗ MARKIN [16].

— Apariția fazei intermediare $UO_{2,25}$ produce o mare scădere a $\Delta\bar{H}_{O_2}$ și $\Delta\bar{S}_{O_2}$ pentru regiunea de două faze $UO_{2+x} + UO_{2,25}$. Rezultatele privind variația entalpiei și entropiei molare parțiale la trecerea de la faza UO_{2+x} la $UO_{2+x} + U_4O_9$, au fost interpretate ca indicînd o creștere continuă a ordonării în rețeaua oxigenului odată cu dizolvarea oxigenului în faza UO_{2+x}. În a doua regiune de două faze $UO_{2,25} + UO_{2,667-z}$, $\Delta\bar{H}_{O_2}$ și $\Delta\bar{S}_{O_2}$ sînt din nou mari.

— În regiunile de două faze, $\Delta\bar{G}_{O_2}$, $\Delta\bar{H}_{O_2}$, $\Delta\bar{S}_{O_2}$, log p_{O_2} și cantitățile termodinamice integrale nu variază cu compoziția.

— Din studiul variației proprietăților termodinamice cu temperatura și compoziția, se pot determina punctele tranzițiilor de fază și se pot trage concluzii asupra limitelor fazelor de oxizi în domeniul temperaturilor mari (1073—1373 K). Astfel, grupul de patru oxizi $UO_{2,18}$, $UO_{2,19}$, $UO_{2,20}$ și $UO_{2,21}$ ale căror caracteristici termodinamice au fost determinate prin metoda pilelor cu electrolit solid, face parte dintr-o regiune de faze în care punctele de tranziție deduse de diferiți autori au valori destul de împrăștiate.

În figura 3 s-au reprezentat limitele de fază ale regiunii cuprinsă între $UO_{2,15}$ și $UO_{2,25}$, deduse de patru autori care au utilizat metode exprimentale diferite [12—16]. Curba punctată exprimă media rezultatelor, iar linia plină reprezintă curba obținută prin calcul de Rand și Kubaschewski [17]. În figură s-au reprezentat și punctele obținute în urma determinărilor proprii. Se observă că valorile punctelor tranzițiilor de fază obținute pentru cei 4 oxizi se mențin în general foarte aproape de linia trasată potrivit calculelor lui Rand și Kubaschewski.

Determinarea conținutului de oxigen liber în oțelul topit

Potrivit celor mai noi teorii privind existența oxigenului în oțelul topit, în urma reacțiilor care au loc în sistemul eterogen atmosferă—zgură—baie metalică, oxigenul poate fi prezent în baia metalică sub următoarele forme [18]:

— oxizi care au luat naștere în urma oxidării elementelor existente în baie sau în urma eroziunii materialelor refractare;

— ca oxigen activ sau dizolvat (notat cu O).

Pînă nu de mult conținutul în oxigen al metalelor și aliajelor topite se determina numai prin metoda fuziunii în vid sau gaz inert sau prin metoda activării cu neutroni [18]. Metoda fuziunii în vid prezintă dificultăți inerente datorită pierderilor, timpilor lungi de degazare, gheterizării prin metalul vaporizat etc. În metoda fuziunii în gaz inert și în metoda activării cu neutroni sînt întîlnite uneori dificultăți datorită procedurii incorecte de luare a probei. În afara acestor dificultăți, un mare dezavantaj al acestor metode îl constituie faptul că ele indică conținutul total în oxigen al metalului și oxigenul activ sau dizolvat $\underline{O}$, care joacă rolul predominant în evoluția reacțiilor de afinare. Mai mult, pentru determinarea conținutului de oxigen, probele sînt mai întîi solidificate, de aceea ele nu sînt întotdeauna reprezentative pentru conținutul în oxigen al metalului în stare lichidă.

În țara noastră, studiile privind realizarea prototipului unui detector cu electrolit solid au început în anul 1974, la ICECHIM — Centrul de chimie fizică, laboratorul de Termodinamică chimică și termochimie [19]. Ulterior, aici au fost realizate două variante de detectoare [21, 22] care se deosebesc după modul de preparare a electrolitului și după natura și dimensiunile conductorilor de contact. La realizarea acestora s-a urmărit găsirea unor soluții tehnice de construcție, care să permită utilizarea acestor detectoare în condițiile specifice întîlnite la elaborarea oțelului în oțelăriile din țara noastră.

Celula galvanică care stă la baza funcționării acestui tip de detector se poate scrie schematic astfel:

$$(-)\ \underline{O}/(O^{=})/O_2(+)$$

unde $\underline{O}$ reprezintă oxigenul dizolvat în oțel, iar O_2 este o presiune parțială de referință a oxigenului la o anumită temperatură. Presiunea oxigenului de referință a fost stabilită prin determinarea presiunii oxigenului în echilibru cu un amestec de Cr, Cr_2O_3. Electrolitul solid oxid (reprezentat prin $O^{=}$) este format din bioxid de zirconiu stabilizat cu oxid de calciu. Procesul spontan global, este:

$$1/2(O_2) \rightarrow \underline{O}$$

pentru care:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln a_{\underline{O}} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2}$$

Solubilitatea oxigenului în baia metalică, care se traduce din punct de vedere termodinamic prin activitatea oxigenului a_O depinde însă nu numai de temperatură, ci și de compoziția zgurii și a băii metalice și, în primul rînd, este determinată de conținutul în carbon (în lipsa altor elemente cu afinitate mai ridicată pentru oxigen). De aceea, la exprimarea activității oxigenului în soluțiile de fier lichid de la fabricarea oțelului trebuie să se țină seama de concentrația elementelor de aliere și, implicit, de coeficienții de interacțiune Wagner [20] corespunzători acestor elemente de aliere. În final, relația din care se obține concentrația oxigenului în baia de oțel lichid cu ajutorul detectorului realizat este:

$$\log (\%\ \underline{O})_{oțel} = 4{,}62 - \frac{13580 - 10{,}08E}{T} - \sum_i e_{\underline{O}}^{(i)} (\%\ i) \qquad (8)$$

Utilizînd acest tip de dispozitiv, F.E.M. ajunge la o valoare staționară (în limita $a \pm 2$ mV) în cel mult 4 s de la imersia în topitură. Pentru siguranță, durata unei măsurători trebuie să fie de 7 pînă la 10 s.

Eroarea de determinare cu detectorul cu electrolit solid, în intervalul 100 ÷ 2 000 p.p.m. este de ±5%.

Din cele prezentate se observă că utilizarea detectorului cu electrolit solid prezintă o serie de avantaje față de tehnicile întrebuințate pînă acum pentru determinarea și controlul conținutului de oxigen în metale topite:

— răspunsul este specific și rapid;
— măsurătorile nu perturbă sistemul cercetat;
— un singur detector poate acoperi largi domenii de activitate ale oxigenului și de temperatură.

Extinzînd metoda detectorului cu electrolit solid prin perfecționarea și construcția în serie a unor asemenea dispozitive este posibil să se facă un control rapid și riguros al tuturor proceselor legate de elaborarea oțelului. Dozînd cu precizie $\underline{O}$ (oxigenul dizolvat), se poate stabili care este cantitatea de dezoxidant care trebuie adăugată pentru realizarea în final a unei compoziții chimice avantajoase din punct de vedere economic și care să corespundă condițiilor de laminare sau tratament termic. Controlul conținutului de oxigen ($\underline{O}$) contribuie, de asemenea, la creșterea purității microscopice prin eliminarea stărilor de sub sau supradezoxidare cu implicațiile ce decurg în procesul de turnare.

Concluzii

Măsurarea F.E.M. a pilelor galvanice cu electrolit solid s-a dovedit a fi o metodă importantă de studiu a proprietăților termodinamice ale multor compuși la temperaturi înalte și a unor constante cinetice importante, găsindu-și astfel un cîmp larg de aplicare în domeniile de vîrf ale tehnicii și cu precădere în metalurgie. Electroliții solizi prezintă caracteristici funcționale care deschid noi căi de aplicare a procedeelor electrochimice. Numeroasele aplicații, precum și precizia și sensibilitatea metodei de măsurare a F.E.M., justifică extinderea studiilor asupra pilelor cu electrolit solid și fac ca folosirea lor să devină o metodă cu largi perspective.

Pentru o serie de compuși rezultatele obținute prin metoda F.E.M., pot fi comparate cu date sigure din literatură, obținute din determinări de presiuni de vapori sau calorimetric, concordanța fiind bună. Pentru alți compuși, cum sînt majoritatea sărurilor și metalelor ce intră în componența aliajelor greu fuzibile, datele termodinamice cum sînt energia, entalpia și entropia liberă de formare, activitatea chimică au fost obținute prima oară prin metoda F.E.M. în stare solidă.

Ca urmare a cercetărilor efectuate în Laboratorul de termodinamică chimică și termochimie — Centrul de chimie fizică, s-a reușit punerea la punct a unei instalații de măsurare a F.E.M. a pilelor cu electrolit solid, în scopul determinării proprietăților termodinamice ale compușilor chimici la temperaturi ridicate.

Prin studiile pe care autorii le-au efectuat asupra unui număr de 15 oxizi de uraniu avînd o compoziție nestoichiometrică, în domeniul de temperatură 1073÷1373 K s-a arătat posibilitatea de evaluare a

valorilor energiei, entalpiei şi entropiei parţial molare şi integrale a oxigenului în echilibru cu oxizii respectivi şi a valorilor presiunilor parţiale de echilibru ale oxigenului, stabilind totodată variaţia acestor proprietăţi cu temperatura şi compoziţia.

În cazul oxizilor situaţi la limita dintre faze, determinările efectuate au pus în evidenţă punctele tranziţiilor de fază şi au permis clarificarea relaţiilor de fază existente în anumite zone ale diagramei de faze pentru sistemul U—O. Metoda prezintă de aceea atît importanţă fundamentală (studiul diagramei de faze uraniu—oxigen), cît şi aplicativă (caracterizarea şi controlul calitativ al combustibilului nuclear).

Prin modificarea geometriei celulei în funcţie de particularităţile sistemului studiat, s-au extins studiile şi asupra unor compuşi în stare topită. S-a utilizat astfel metoda pilelor cu electrolit solid la studiul activităţii (concentraţiei) oxigenului liber dizolvat în oţelurile topite. A fost realizat pe această cale un detector pentru oxigenul liber din oţeluri topite, în domeniul de concentraţie de 100÷2 000 p.p.m. şi temperaturi de 1 823÷1923 K [21,22].

Deoarece pentru mulţi electroliţi solizi domeniul presiunilor de oxigen şi domeniul de temperatură în care electrolitul îşi păstrează conductivitatea ionică pură ($t_i = 1$) nu sînt încă bine stabilite, ceea ce limitează alegerea componentelor unei pile galvanice cu electrolit solid, se impune completarea studiilor termodinamice propriu-zise cu studii asupra proprietăţilor electrice şi de transport ale electroliţilor solizi în funcţie de compoziţie şi de temperatură şi extinderea acestor studii la un număr cît mai mare de compuşi.

Bibliografie

1. MARCHIDAN, D. I. şi MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970,
2. MARCHIDAN, D. I. şi MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970,
3. MARCHIDAN, D. I. şi MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972,
4. MARCHIDAN, D. I. şi MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972,
5. MARCHIDAN, D. I. şi MATEI-TĂNĂSESCU S., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1681
6. MARCHIDAN, D. I. şi TĂNĂSESCU, S., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 1435.
7. MARCHIDAN, D. I. şi TĂNĂSESCU, S., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 1365.
8. MARCHIDAN, D. I. şi TĂNĂSESCU, S., Rev. Roumaine Chim. **21**, 1976, p. 1451.
9. MARCHIDAN, D. I. şi MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971.
10. TĂNĂSESCU, S., Teză de doctorat, Bucureşti, 1979.
11. * * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Uran, Erg, -Bd C1, C2, Ed. Springer-Verlag K.G., 1978.
12. GRØNVOLD F., J. Inorg and Nuclear Chem., **1**, 1955, p. 357
13. ROBERTS, L. E. J. şi WALTER A. J., J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 1961,
14. BLACKBURN, P. E., J. Phys. Chem. **62**, 1958, p. 897
15. ARONSON, S., RULLI, J. E. şi SCHAUER, B. E., J. Chem. Phys., 35, 1961, 1382.
16. MARKIN, T. L., ROBERTS, L. E. J. şi WALTER, A., "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, Viena, 1962.
17. RAND, M. H. şi KUBASCHEWSKI, O., "The Thermochemical Properties of Uranium Compounds", Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963.
18. DEO, B. şi TARE, B. V., J. of Scient and Int. Res. **9**, 1971, 465.
19. MARCHIDAN, D. I., TĂNĂSESCU, S., RUSU, B., Metalurgia **12**, 1976, p. 649.
20. ELLIOTT, J. E., GLEISER, M. şi RAMAKRISHNA, V., "Thermochemistry for Steelmaking" II, Addison Wesley, 1963.
21. * * * Brevet R.S.R. nr. 68427, 1978.
22. * * * Brevet R.S.R. nr. 68428, 1978.

Intrat în redacţie: 20. XII. 1980

Cronică

A VIII-a sesiune de comunicări ştiinţifice „Metode moderne de analiză folosite în prelucrarea ţiţeiului, petrochimie şi domenii înrudite",

Ploieşti, 13 noiembrie 1981

Sesiunea a fost organizată de Consiliul municipal al sindicatelor, Comisia municipală a inginerilor şi tehnicienilor, în colaborare cu Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării din Ploieşti cu participarea activă a cercetătorilor şi specialiştilor din zece unităţi economice şi de cercetare. În cursul manifestării s-au prezentat 31 comunicări şi 26 postere, care au abordat o gamă variată de probleme, cum ar fi analiza catalizatorilor, a lubrifianţilor, a combustibililor şi a oţelurilor, apoi determinarea poluanţilor din mediul înconjurător etc.

Pe lîngă descrierea metodelor de determinare a unor elemente din catalizatori, cum ar fi platina, vanadiul, molibdenul, fierul, cuprul, siliciul, manganul, lantanidele etc. s-au prezentat şi unele aspecte privind structura catalizatorilor şi felul cum variază conţinutul în diferite forme ale componentelor în funcţie de anumiţi parametri.

Pentru determinarea componentelor din catalizator au fost prezentate metode bazate pe spectroscopia în UV, în IR, absorbţie atomică, volumetria, gravimetria.

Un viu interes au stîrnit metodele de aducere în soluţie bazate pe dezagregarea sub presiune, metodă folosită cu mult succes şi la recuperarea metalelor din catalizatorii uzaţi, relaţiile de corecţie pentru determinarea cantitativă a unor elemente de aliere din oţeluri, precum şi absorbţia pe site moleculare şi aciditătile la site moleculare.

Dintre lucrările din domeniul lubrifianţilor şi combustibililor se amintesc, studiul unsorilor pe bază de coloranţi prin microscopia electronică, metodă semimicro pentru determinarea densităţii uleiurilor lubrifiante, şisturi bituminoase sursă potenţială de energie, determinarea sulfului din produse petroliere grele, dozarea nichelului din motorine şi determinarea directă a fierului, cuprului, manganului din uleiurile de motoare, prin metoda spectrometriei de absorbţie atomică, determinarea componentelor unor fracţiuni petroliere grele, comportarea termoanalitică a unor esteri şi acizilor xantogenici, determinarea hidrocarburilor aromatice din n-parafină ş.a.

Problemele legate de poluarea mediului au fost în special cele referitoare la epurarea apelor reziduale şi a atmosferei, la determinarea hidrochinonei şi rezorcinei din ape reziduale, la studiul impurificatorilor organici conţinuţi în apele reziduale de la fabricarea stirenului, determinarea hidrosulfitului de sodiu din ape înainte şi după epurare, determinarea alcoolului alilic şi alcoolului propilic din atmosferă, precum şi identificarea şi dozarea unor compuşi cancerigeni din parafinele solide cu ajutorul spectrelor electronice în ultraviolet.

Pe lîngă aparatura din dotare folosită în cromatografie, spectrometrie, microscopie şi analize termice, au fost prezentate noutăţile în perfecţionarea aparaturii pentru determinarea suprafeţelor specifice la substanţele poroase, a controlului şi înregistrării presiunilor mici.

De un deosebit succes s-a bucurat conferinţa plenară „Liganzi macrociclici — aplicaţii analitice" prezentată de prof. dr. docent Constantin Luca, în care s-au abordat probleme de perspectivă în chimia analitică.

Mult interes a suscitat lucrarea „Etica chimistului analist" prezentată de conferenţiar dr. doc. G. Baiulescu, care a scos în evidenţă cîteva trăsături specifice din activitatea chimiştilor analişti.

Un grup de lucrări cu privire la evaluarea statistică a reacţiilor analitice a fost prezentat prin grija prof. dr. Ioan Alexandru Crişan de la Facultatea de tehnologie chimică din Cluj-Napoca.

Sesiunea s-a remarcat prin nivelul ştiinţific ridicat al lucrărilor prezentate şi al discuţiilor purtate şi a prilejuit un fructuos schimb de experienţă care a dus la întărirea relaţiilor dintre cercetare—producţie şi învăţămînt.

Lucrările sesiunii au evidenţiat necesitatea de a amplifica, în ţară, activitatea pentru realizarea de aparatură şi dispozitive folosite pentru efectuarea determinărilor analitice de precizie, în vederea reducerii importului. De asemenea s-a relevat necesitatea generalizării noilor metode analitice pentru controlul calităţii produselor.

G. KALMUŢCHI şi M. BĂSCEANU

IOANA ILEANA PANOVICI
LILIANA COSTACHE
CORNELIU MANOLIU

Studiul acidității sitelor Y cationizate parțial cu metale rare

II. Determinarea diferitelor tipuri de aciditate*.

C.Z. 661.183.6

S-au studiat diferite tipuri de aciditate, existente pe suprafețele sitelor Y cationizate parțial cu metale rare. Aciditatea Lewis a fost determinată prin adsorbția acetatului de etil, măsurătorile fiind făcute prin spectrometria IR. S-au găsit valori cuprinse între 0,6 și 0,8 mmol/g. Aciditatea Brönsted a fost determinată prin schimb bazic — titrare cu acetat de amoniu și s-au găsit valori cuprinse între 0,35 și 0,46 mechiv/g. Raportul [L]/[B] are valori între 1,5 și 2,24. Aciditatea totală a fost determinată prin adsorbția piridinei, măsurătorile fiind făcute tot prin spectrometria IR. Valorile găsite sînt cuprinse între 0,9 și 1,4 mmol/g.

The different types of acidity which are present on Y molecular sieves partly cationized with rare metals have been studied. Lewis acidity was determined by ethyl acetate adsorption, the measurements being effected by IR spectrometry. Values between 0.6 to 0.8 mmol/g were obtained. Brönsted acidity was determined by basic exchange — titration with ammonium acetate solution and values between 0.35 and 0.46 mmol/g were obtained. The [L]/ [B] ratio is varying between 1.5 to 2.24. Total acidity was determined by pyridine adsorption, the measurements being also effected by IR spectrometry and values between 0.9 and 1.4 mmol/g were obtained.

Изучались различные типы кислотности, свойственные поверхностям частично катионизированных редкими металлами У молекулярных сит. Кислотность Льюис была определена адсорбцией этилацетата; измерения проводились на ИК спектрофотометре. Найдены значения, лежащие в интервале 0,6—0,8 ммоль/г. Кислотность Брэнштед была определена основным обменом — титрованием уксуснокислым аммонием; найденные значения лежали между 0,35 и 0,46 ммоль/г. Отношение (L)/(B) колебалось от 1,5 до 2,24. Общая кислотность была определена адсорбцией пиридина; измерения проводились также с помощью ИК спектрометрии. Найденные значения лежали между 0,9 и 1,4 ммоль/г.

Printre catalizatorii utilizați în diferite reacții chimice se numără și sitele Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare, în special cu La^{3+} și Ce^{3+}. Activitatea lor catalitică a fost corelată cu aciditatea suprafețelor lor, ceea ce a condus la cercetarea amănunțită a centrilor acizi existenți.

Natura și tăria centrilor acizi de pe suprafața acestor site a fost deja cercetată [1] și s-a găsit că există aciditate Lewis și aciditate Brönsted în concentrație destul de mare, raportul [LPy] / [BPy] variind între 1,89 și 2,49. Acizii Lewis existenți sînt destul de puternici pentru a fi convertiți în acizi Brönsted prin adiția apei, fără a se confirma că transformarea ar avea loc în proporție de 1 : 1. În ceea ce privește tăria acidă a centrilor activi, ea se întinde de la $H_0 \leqslant +6{,}8$ la $H_0 \leqslant -5{,}6$.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **32**, nr. 11, 1981

Dr. chim. IOANA ILEANA PANOVICI și dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploești.
Chim. LILIANA COSTACHE, Institul de petrol și gaze — Ploești.

În acest studiu se continuă caracterizarea suprafețelor de sită Y cationizată parțial cu ioni de metale rare, prin determinarea acidității Lewis, acidității Brönsted și acidității totale.

Aciditatea Lewis a fost determinată prin analiza în IR a unei soluții de acetat de etil în tetraclorură de carbon, înainte și după contactarea ei cu suprafața solidului. Cantitatea de acetat de etil scoasă din sistemul acetat—solvent a fost chemosorbită pe suprafața solidă și este proporțională cu numărul centrilor acizi Lewis [2].

Aciditatea Brönsted a fost determinată prin schimb bazic, titrare cu acetat de amoniu. Metoda se bazează pe faptul că centrii acizi Brönsted de pe o suprafață solidă pot să derive din protonii eliberați în soluție apoasă. Acești protoni liberi apar din schimbul unui proton (sau a unui atom de hidrogen care poate fi eliberat ca proton), cu cationul unei sări în soluție apoasă, la suprafața solidului [3, 4].

IOANA ILEANA PANOVICI
LILIANA COSTACHE
CORNELIU MANOLIU

Studiul acidității sitelor Y cationizate parțial cu metale rare

II. Determinarea diferitelor tipuri de aciditate*.

C.Z. 661.183.6

S-au studiat diferite tipuri de aciditate, existente pe suprafețele sitelor Y cationizate parțial cu metale rare. Aciditatea Lewis a fost determinată prin adsorbția acetatului de etil, măsurătorile fiind făcute prin spectrometria IR. S-au găsit valori cuprinse între 0,6 și 0,8 mmol/g. Aciditatea Brönsted a fost determinată prin schimb bazic — titrare cu acetat de amoniu și s-au găsit valori cuprinse între 0,35 și 0,46 mechiv/g. Raportul [L]/[B] are valori între 1,5 și 2,24. Aciditatea totală a fost determinată prin adsorbția piridinei, măsurătorile fiind făcute tot prin spectrometria IR. Valorile găsite sînt cuprinse între 0,9 și 1,4 mmol/g.

The different types of acidity which are present on Y molecular sieves partly cationized with rare metals have been studied. Lewis acidity was determined by ethyl acetate adsorption, the measurements being effected by IR spectrometry. Values between 0.6 to 0.8 mmol/g were obtained. Brönsted acidity was determined by basic exchange — titration with ammonium acetate solution and values between 0.35 and 0.46 mmol/g were obtained. The [L]/ [B] ratio is varying between 1.5 to 2.24. Total acidity was determined by pyridine adsorption, the measurements being also effected by IR spectrometry and values between 0.9 and 1.4 mmol/g were obtained.

Изучались различные типы кислотности, свойственные поверхностям частично катионизированных редкими металлами У молекулярных сит. Кислотность Льюис была определена адсорбцией этилацетата; измерения проводились на ИК спектрофотометре. Найдены значения, лежащие в интервале 0,6—0,8 ммоль/г. Кислотность Брэнштед была определена основным обменом — титрованием уксуснокислым аммонием; найденные значения лежали между 0,35 и 0,46 ммоль/г. Отношение (L)/(B) колебалось от 1,5 до 2,24. Общая кислотность была определена адсорбцией пиридина; измерения проводились также с помощью ИК спектрометрии. Найденные значения лежали между 0,9 и 1,4 ммоль/г.

Printre catalizatorii utilizați în diferite reacții chimice se numără și sitele Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare, în special cu La^{3+} și Ce^{3+}. Activitatea lor catalitică a fost corelată cu aciditatea suprafețelor lor, ceea ce a condus la cercetarea amănunțită a centrilor acizi existenți.

Natura și tăria centrilor acizi de pe suprafața acestor site a fost deja cercetată [1] și s-a găsit că există aciditate Lewis și aciditate Brönsted în concentrație destul de mare, raportul [LPy] / [BPy] variind între 1,89 și 2,49. Acizii Lewis existenți sînt destul de puternici pentru a fi convertiți în acizi Brönsted prin adiția apei, fără a se confirma că transformarea ar avea loc în proporție de 1 : 1. În ceea ce privește tăria acidă a centrilor activi, ea se întinde de la $H_0 \leqslant +6{,}8$ la $H_0 \leqslant -5{,}6$.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **32**, nr. 11, 1981

Dr. chim. IOANA ILEANA PANOVICI și dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploești.
Chim. LILIANA COSTACHE, Institul de petrol și gaze — Ploești.

În acest studiu se continuă caracterizarea suprafețelor de sită Y cationizată parțial cu ioni de metale rare, prin determinarea acidității Lewis, acidității Brönsted și acidității totale.

Aciditatea Lewis a fost determinată prin analiza în IR a unei soluții de acetat de etil în tetraclorură de carbon, înainte și după contactarea ei cu suprafața solidului. Cantitatea de acetat de etil scoasă din sistemul acetat—solvent a fost chemosorbită pe suprafața solidă și este proporțională cu numărul centrilor acizi Lewis [2].

Aciditatea Brönsted a fost determinată prin schimb bazic, titrare cu acetat de amoniu. Metoda se bazează pe faptul că centrii acizi Brönsted de pe o suprafață solidă pot să derive din protonii eliberați în soluție apoasă. Acești protoni liberi apar din schimbul unui proton (sau a unui atom de hidrogen care poate fi eliberat ca proton), cu cationul unei sări în soluție apoasă, la suprafața solidului [3, 4].

Reacția între soluția de acetat de amoniu și sita MRNaY poate fi scrisă astfel:

$$\overline{H}^+ + NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^- + \overline{NH}_4^+ \quad (1)$$

$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH \quad (2)$$

unde $\overline{H}^+$ și $\overline{NH}_4^+$ reprezintă ionii H^+ și NH_4^+ legați la suprafața catalizatorului. Cei mai mulți dintre protonii deveniți liberi prin schimb bazic se combină cu ionii acetat pentru a forma acidul acetic nedisociat și această tendință crește odată cu prezența excesului de ioni acetat. Reacția esențială este deci:

$$\overline{H}^+ + NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + \overline{NH}_4^+ \quad (3)$$

Aciditatea totală a fost determinată prin analiza în IR a unei soluții de piridină în tetraclorură de carbon, înainte și după venirea ei în contact cu suprafața sitei. Piridina fiind adsorbită atît pe centrii acizi Lewis, cît și pe centrii acizi Brönsted, cantitatea scoasă din sistemul piridină—solvent este proporțională cu numărul total de centrii acizi existenți [5].

Sitele MRNaY analizate în acest studiu au fost obținute dintr-o sită NaY în care a fost substituit sodiu în proporții diferite, cu ioni de metale rare. Acestor site li s-a determinat în prealabil natura și tăria acidă a centrilor activi de pe suprafețele lor [1]. Probele au fost tratate termic la 450°C timp de 4 ore, răcite într-un exicator și apoi supuse analizării.

Partea experimentală

1. Determinarea acidității Lewis

a. Aparatura

Spectrofotometru de absorbție în infraroșu cu dublu fascicul UR-10 C. Zeiss Jena, cuve cu ferestre de KBr și grosime de strat de 0,0276 cm.

b. Condiții de lucru

Frecvență fixă 1745 cm^{-1}, prisma de NaCl; deschiderea fantei *4*; distanța de înregistrare 32 mm/100 cm^{-1}; timp de înregistrare 32 s; amplificare *6*; lățime de bandă *2*; cu întîrzietor; în compensare cuvă cu CCl_4; diafragma de compensație 100.

c. Calibrarea aparatului

Pentru trasarea curbei de calibrare se prepară o soluție de bază de acetat de etil 0,25 M în tetraclorură de carbon. Din această soluție se prepară un set de etaloane cu concentrații cuprinse între 0,25 mmoli și 1,00 mmol. După omogenizarea etaloanelor, acestea se înregistrează în condițiile de lucru arătate. Folosind metoda liniei de zero se măsoară absorbanța fiecărui etalon și din perechile de valori concentrație—absorbanță se calculează ecuația dreptei celei mai probabile (curba de calibrare) prin metoda celor mai mici patrate (ecuația 4):

$$A = 0{,}060 + 0{,}293\ c \quad (4)$$

d. Prelucrarea probelor

Din proba solidă de analizat, fin mojarată în prealabil, se cîntăresc 0,9—1,0 g cu o precizie de $\pm$ 0,002 g, într-un balon cotat de 25 cm^3. Se adaugă apoi o cantitate de soluție din etalonul de bază de acetat de etil 0,25 M, precis măsurată astfel încît după adsorbție cantitatea de acetat de etil rămasă în soluție să se poată încadra în domeniul curbei de calibrare trasată mai sus. Se completează balonul cotat la semn cu CCl_4 la 20°C și se lasă timp de o zi, agitînd din cînd în cînd. Se lasă să se decanteze și se măsoară absorbanța soluției în condițiile de lucru arătate.

Ținînd seama că ecuația generală a curbei de calibrare este de forma $A = A_0 + A_1 c$, unde A este absorbanța citită, c este concentrația în mmoli, A_0 și A_1 sînt termenii ecuației, știind că peste cele a grame probă s-au introdus n mmoli din soluția inițială de acetat de etil, din relația (5) se poate calcula aciditatea Lewis exprimată în milimoli la 1 g probă:

$$\text{mmoli/g} = \frac{n - \frac{A - A_0}{A_1}}{a} \quad (5)$$

2. Determinarea acidității Brönsted

a. Aparatura

*p*H-metru Radelkis, dublet de electrozi sticlă — calomel

b. Trasarea curbei de calibrare

Se măsoară 25 cm^3 CH_3COONH_4 0,1 N, se introduc în vasul de titrare și se adaugă acid acetic 0,1 N în porțiuni mici (0,5 cm^3). După omogenizare, se citește *p*H-ul soluției. Se reprezintă grafic *p*H-ul în funcție de volumul de titrare V (cm^3) obținîndu-se astfel curba de calibrare.

c. Modul de lucru

Se cîntăresc 0,1 $\pm$ 0,0002 g din proba pudră sau granule, într-un Erlenmayer cu dop rodat. Se adaugă exact 25 cm^3 soluție de CH_3COONH_4 0,1 N (*p*H = = 7,00 $\pm$ 0,02) și se agită din cînd în cînd timp de 24 ore. După această perioadă, se măsoară *p*H-ul soluției limpede obținută prin decantare. Cu ajutorul valorii obținute se află din curba de calibrare volumul V și se calculează miliechivalenții de acid pe gram de sită moleculară:

$$\text{mechiv / g} = \frac{V\,F\,n}{a} \quad (6)$$

unde:

V este volumul în cm^3;
F — factorul soluției CH_3COOH;
n — normalitatea soluției CH_3COOH;
a — grame probă.

3. Determinarea acidității totale

a. Aparatura

Spectrofotometru de absorbție în infraroșu UR-10 C. Zeiss, cu dublu fascicul. Cuve cu ferestre de bromură de potasiu și grosime de strat 0,0425 cm.

b. Condiții de înregistrare

Domeniul de înregistrare 690—715 cm^{-1}, prisma KBr, fanta *4*, viteza de înregistrare 50 cm^{-1}/min, timp de răspuns 32 s, distanța de înregistrare 32 mm/100 cm^{-1}, amplificare *6*; lățime de bandă *2*; cu întîrzietor; în compensare cuvă cu CCl_4.

c. Calibrarea aparatului

Se prepară o soluţie-etalon de piridină în tetraclorură de carbon 0,25 M. Din această soluţie se prepară un set de etaloane cu concentraţiile cuprinse între 0,25 mmoli şi 1,25 mmoli. După omogenizarea etaloanelor, acestea se înregistrează în condiţiile de mai sus. Folosind metoda liniei de zero, se măsoară absorbanţa fiecărui etalon la 703 cm^{-1}. Ecuaţia dreptei de calibrare se calculează din perechile de valori absorbanţă-concentraţie prin metoda celor mai mici pătrate (ecuaţia 7):

$$A = 0{,}015 + 0{,}257\ c \qquad (7)$$

d. Modul de lucru

Din proba solidă de analizat se cîntăresc 0,9—1,0 g cu o precizie de $\pm$ 0,002 g, într-un balon cotat de 25 cm^3. Se adaugă apoi o cantitate de soluţie de piridină 0,25 M astfel încît după adsorbţie cantitatea de piridină rămasă în soluţie să se încadreze în domeniul de concentraţii al curbei de calibrare trasată anterior. (Această cantitate se stabileşte experimental prin tatonări, pentru fiecare probă). Se completează balonul cotat la semn cu CCl_4 şi se lasă timp de o zi agitînd din cînd în cînd. Se lasă să se decanteze şi se măsoară absorbanţa soluţiei în condiţiile de lucru arătate.

Aciditatea totală exprimată în milimoli la 1 g probă se va calcula cu ajutorul ecuaţiei (5), semnificaţiile fiind aceleaşi.

Rezultate şi discuţii

S-au determinat aciditatea Lewis, aciditatea Brönsted şi aciditatea totală la mai multe site MRNaY şi rezultatele sînt prezentate în tabelul 1 şi reprezentate în figura 1 în funcţie de gradul de substituire a sodiului din sita NaY.

Se observă că aciditatea Lewis are valori cuprinse între 0,6 şi 0,8 mmol/g şi că se menţine oarecum constantă în jurul valorii 0,65 mmol/g pînă la circa 75% substituire, apoi creşte pînă la circa 90% ca în final să scadă din nou. S-ar putea afirma deci că în domeniul de substituire a sodiului 80—95% aciditatea Lewis este maximă ca valoare.

Deoarece, din spectrele de absorbţie ale piridinei chemosorbite pe suprafeţele sitelor testate s-a observat că există două tipuri de centrii acizi Lewis, şi anume:

Tabelul 1

REZULTATE OBŢINUTE PE SITE MRNaY

Nr.	Substituire, %	Aciditate			[L] / [B]
		Lewis, mmol/g	Brönsted, mechiv/g	totală, mmol/g	
1	44,1	0,640	0,409	1,182	1,56
2	63,7	0,753	0,397	1,034	1,90
3	68,2	0,652	0,355	0,916	1,78
4	73,5	0,815	0,339	1,138	1,71
5	78,8	0,815	0,457	1,345	1,78
6	92,0	0,795	0,554	1,375	2,24
7	97,1	0,766	0,555	1,164	2,16
8	98,7	0,665	0,405	1,111	1,50

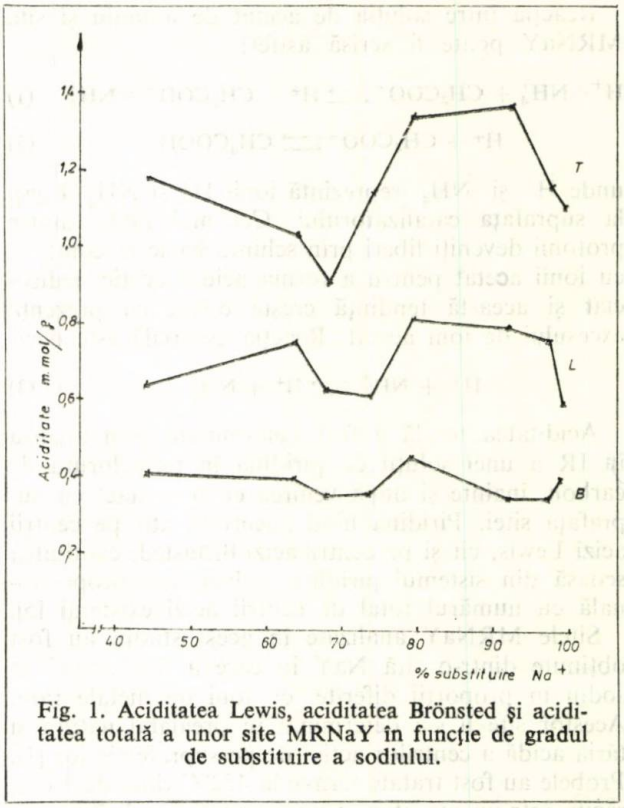


Fig. 1. Aciditatea Lewis, aciditatea Brönsted şi aciditatea totală a unor site MRNaY în funcţie de gradul de substituire a sodiului.

a) centrii slabi datoraţi unor ioni de sodiu rămaşi încă în reţea şi care rezistă la conversia în centrii Brönsted şi b) centrii acizi tari atribuiţi centrilor puternic dehidroxilaţi şi care sînt uşor convertiţi în centrii Brönsted prin adiţia apei, s-ar putea presupune că la un grad de substituire avansată a sodiului va creşte numărul de centri acizi puternici. Ca urmare, în domeniul de substituire a sodiului 80—95% aciditatea Lewis ar prezenta cea mai mare tărie acidă.

Aciditatea Brönsted are valori cuprinse între 0,35 şi 0,46 mmol/g, fără a avea fluctuaţii semnificative în funcţie de gradul de substituire a sodiului. Valorile obţinute sînt destul de ridicate fapt explicat de prezenţa apei adsorbite pe MR^{3+} şi Na^+; aceşti ioni hidrataţi ar descompune moleculele de apă în oxidrili fixaţi pe cation şi protoni care s-ar deplasa pe suprafaţa solidului, după o presupusă schemă:

$$MR(OH_2)_2^{3+} \rightleftharpoons MR(OH)_2^{+} + 2H^+$$

Studiind valorile raportului [L] / [B], se vede că ele sînt cuprinse între 1,5 şi 2,24 şi deci concordă într-o măsură destul de mare cu cele obţinute din spectrele de absorbţie în IR ale piridinei chemosorbite [1], valori cuprinse între 1,89 şi 2,49. Valorile acestor rapoarte indică de fapt că la fiecare circa 2 centrii acizi Lewis corespunde un centru acid Brönsted.

În ceea ce priveşte aciditatea totală ea variază în limite mult mai largi 0,9—1,4 mmol/g. Se observă unele fluctuaţii similare cu cele de la aciditatea Lewis, situaţie absolut normală.

Dacă se compară valorile pentru aciditatea totală, obţinute prin chemosorbţia piridinei (tabelul 1,

coloana 5) cu valorile obținute prin însumarea acidității Lewis și acidității Brönsted (tabelul 1, coloanele 3 și 4) se observă că există unele deosebiri, lucru normal, avînd în vedere diferențele de „bazicitate" ale adsorbiților și gradul în care aceștia difuzează în interiorul microporilor sitei.

Concluzii

Sitele Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare au fost testate și s-a determinat aciditatea Lewis, aciditatea Brönsted și aciditatea totală existente pe suprafețele lor.

Aciditatea Lewis are valori cuprinse între 0,6 și 0,8 mmol/g, prezentînd un maxim ca valoare și tărie acidă în sitele MRNaY în care sodiul a fost substituit peste 80%.

Aciditatea Brönsted are valori ridicate, cuprinse între 0,35 și 0,46 mmol/g, fără a avea fluctuații semnificative în funcție de gradul de substituire a sodiului.

Valoarea raportului [L] / [B] arată că pe suprafețele sitelor MRNaY la fiecare circa 2 centrii acizi Lewis corespunde un centru acid Brönsted.

Aciditatea totală variază în limite largi 0,9—1,4 mmol/g și prezintă fluctuații similare cu aciditatea Lewis.

În concluzie, acest studiu permite caracterizarea acidității existente pe suprafețele sitelor Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare, în special La^{3+} și Ce^{3+}.

Bibliografie

1. PANOVICI, I. I., COSTACHE, L. și MANOLIU, C., Rev. Chim., **32**, Nr. 11, 1981, p. 1106.
2. PANOVICI, I. I. și MANOLIU, C., Rev. Chim., **27**, nr. 1, 1976, p. 62.
3. PANOVICI, I. I. și MANOLIU, C., lucrările ICITPR, 1980.
4. HOLM, V. C. F., BAILEY, G.C. și CLARK, A., J. Phys. Chem., **63**, 1959, p. 129.
5. PANOVICI, I. I. și MANOLIU, C., lucrările Institutului Petrochim, 1973.

Intrat în redacție : 15.IV.1981.

cronică

Ședință de lucru a Comisiei de uleiuri, grăsimi și derivați

Leuven — Belgia, 26 — 28 august 1981

Această întîlnire a fost organizată de Uniunea internațională a chimiei pure și aplicate (International Union of Pure and Applied Chemistry) — IUPAC — sub conducerea dr. D. Firestone.

Deschiderea ședinței a fost făcută de președintele C. Paquot care și-a încheiat mandatul. El a anunțat reprezentarea României în IUPAC — Comisia de uleiuri, grăsimi și derivați începînd din 1981. La ședința comisiei au participat observatori ai unor numeroase organisme internaționale: ISO (International Standard Organization), Communité Economique Européenne, Fédération International de Laiterie, Codex Alimentarius on Oils and Fats, Office International du Cacao et du Chocolat, Comité Oléicole International, Federation of Oils, Seeds and Fats Associations (FOSFA).

Metodele de analiză elaborate în perioada 1978—1981 și publicate în „Pure and Applied Chemistry" se referă la:

— determinarea conținutului în ulei (metoda RMN);

— determinarea acizilor oxidați (cromatografie în strat subțire);

— determinarea pesticidelor organoclorurate;

— determinarea grăsimii totale din margarine.

S-a revizuit metoda de determinare a conținutului în nesaponificabile și a indicelui de aciditate. S-a lucrat la o nouă redactare a cinci metode de analiză a glicerinei. S-au creat trei noi grupe de lucru pentru lecitine, conținut în solide în uleiuri și grăsimi prin RMN, și hidrocarburi policiclice aromatice.

În 1979 s-au adoptat metodele pentru determinarea acizilor grași polinesaturați cu structura *cis*, *cis*-1,4-pentadienoic și determinarea de polimeri tip polietilenici. S-au creat grupuri de lucru pentru eritrodiol, steroli, reziduuri de uleiuri minerale.

În 1980 s-au adoptat de către grupele de lucru metoda de identificare și determinare a tocoferolilor și metoda de determinare a compușilor polari din grăsimile prăjite, care sînt în curs de publicare.

Un alt grup de lucru a prezentat în ședință textul final prin metoda de determinare a solidelor prin RMN și textul pentru metoda de determinare a acidului linoleic.

Un scop principal al Comisiei este de a stabili metode de analiză posibil de aplicat într-un număr cît mai mare de țări, neutilizînd materiale speciale și scumpe care nu se găsesc decît în cîteva țări puternic industrializate. Se insistă asupra tehnicilor simple și necostisitoare, iar dacă acestea conduc la rezultate mai puțin precise, se utilizează ca tehnici de rutină, iar cele mai pretențioase vor fi considerate ca metode de referință.

Au fost discutate pentru 1980—1981 următoarele metode:

— determinarea acizilor grași oxidați — prin metoda colorimetrică;

— determinarea tocoferolilor (liberi și esterificați) în uleiuri și grăsimi;

— determinarea pesticidelor clorurate în uleiuri și grăsimi în special în lanolină — metodă nouă adecvată pentru ceruri;

— determinarea acidului linoleic — metodă nouă care se va publica în acest an;

— identificarea și determinarea emulgatorilor (derivați din materii grase) în uleiuri și grăsimi — metodă care rămîne în studiu;

— determinarea produselor de contaminare provenite din materialele plastice (altele decît polietilenă) în uleiuri și grăsimi. S-a propus determinarea pentru clorură de vinil, stiren și acrilonitril. Se întîmpină dificultăți la determinarea de cantități sub 10 p.p.m.;

— metode de analiză pentru glicerină (culoare, aciditate, saponificare, cenușă, densitate relativă);

— metode de analiză pentru săpunuri alcaline. Se indică standardele revizuite de ISO/TC 91 pentru cloruri și probe de săpun. Se propune luarea în lucru pentru viitor a săpunurilor nealcaline în special de fier și nichel utilizate drept catalizatori;

— determinarea acidului erucic prin cromatografie în strat subțire. Discuțiile s-au purtat asupra dificultăților de lucru la — 20°C; se poate lucra la temperatura camerei cu separare mai puțin satisfăcătoare;

— determinarea de hidrocarburi policiclice aromatice (în special benzopinen);

— determinarea de eritrodiol în uleiul de semințe de struguri;

— determinarea de steroli — se vor continua lucrările pentru două metode și anume metoda enzimatică și metoda cromatografiei gaz—lichid;

— determinarea de uleiuri minerale în uleiuri și grăsimi — se referă la determinarea de hidrocarburi saturate prin cromatografia în strat subțire ca metodă de identificare. Determinarea cantitativă urmează să se studieze.

Referitor la metodele de analiză pentru fosfolipide (indice de iod, conținut de apă, culoare, indice de peroxid, determinarea cantitativă de fosfolipide și conținut în fosfor) — se continuă lucrările pentru definitivare.

Temele noi se referă la determinarea solventului rezidual în uleiuri și grăsimi și la determinarea compoziției trigliceridelor.

Date suplimentare privind lucrările pentru 1982 și componența grupelor de lucru pentru metodele de determinare luate în studiu se găsesc la ICECHIM — Secția agenți de suprafață, detergenți și auxiliari.

RODICA STOICA

AURELIAN CĂLUȘARU
NICOLAE TUDORACHE
FLOREA BĂRBUCEANU

Determinarea stărilor de valență ale vanadiului rezultate prin oxidare în săruri de vanadiu trivalent

I. Acetilacetonatul de vanadiu

C.Z. 546.881:543.257.1

Determinarea stărilor de valență ale vanadiului în triacetilacetonatul de vanadiu s-a efectuat potențiometric folosind un electrod indicator de platină cuplat cu un electrod de calomel. Vanadiul total s-a analizat prin dezagregarea acetilacetonatului în amestecul H_2SO_4—H_2O_2. După reducere cu Ti^{3+} la V(III), soluția s-a titrat potențiometric cu o soluție standard de $K_2Cr_2O_7$ la 50°C. Primul salt de potențial corespunde excesului de Ti^{3+}, iar al doilea salt reacției de oxidare a V(III) la V(IV). Vanadiul (IV) este singura formă în care trece V(III) în contact cu oxigenul din aer. Proba solidă se dizolvă în alcool metilic, după care se titrează cu o soluție standard de Ti^{3+} în atmosferă inertă la 50°C. Reducerea este selectivă în prezența acetilacetonei. În probele oxidate V(IV) atinge valori de ordinul 12%, în timp ce în probe proaspăt preparate aceeași valoare se situează în jur de 3%. Eroarea determinării este sub 2%.

The determination of the valence states of the vanadium triacetilacetonate was carried out potentiometrically, by using a platinum electrode connected with a calomel one. Total vanadium was analysed by decomposition of the acetilacetonate in H_2SO_4—H_2O_2. After reduction with Ti^{3+} of the vanadium to V(III), the solution was analysed potentimetrically with a $K_2Cr_2O_7$ standard solution to 50°C. The first variation of the potential difference corresponds to Ti^{3+} excess and the second one to the oxidation reaction of V(III) to V(IV). This last is the only form in which V(III) is oxidised by the oxygen air. The solid sample is disolved in metanol, and analysed by titration with a standard solution of Ti^{3+} in inert atmosphere at 50°C. The reduction is selective in the presence of the acetylacetonate. In oxidised samples V(IV) reaches values of about 12%, while in the fresh preparated ones the same value is about 3%. The error of the determination is less than 2%.

Определение валентных состояний ванадия в триацетилацетонате ванадия осуществлялось потенциометрически, с применением платинового индикаторного электрода в совокупности с каломельным электродом. Общий ванадий анализировался разложением ацетилацетоната в смеси H_2SO_4—H_2O_2. После восстановления с помощью Ti^{3+} до V(III), раствор титровался потенциометрически стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$ при 50°C. Первый скачек потенциала соответствует избытку Ti^{3+}, а второй скачек — реакции окисления V(III) до V(IV). Ванадий (IV) является единственным состоянием в которое переходит V(III) при контакте с кислородом воздуха. Твердая навеска растворяется в метиловом спирте, после чего титруется стандартным раствором Ti^{3+} в инертной атмосфере, при 50 °C. Восстановление является селективным в присутствии ацетилацетона. В окисленных пробах V(IV) оно достигает значения порядка 12%, в то время как в свеже приготовленных пробах это значение колеблется около 3%. Ошибка измерений не превышает 2%.

Dintre metodele de determinare ale stărilor de valență ale vanadiului, menționate în literatură, cele mai importante sînt: polarografia în curent continuu (D.C.) pe electrodul cu picătură de mercur (D.M.E.) [1—5]; potențiometria pe electrod indicator de platină cu săruri de ceriu [6—9]; spectrofotometria și cromatografia [7]. Se menționează că o serie de combinații complexe ale vanadiului se caracterizează prin spectre ale căror benzi de absorbție depind de starea de valență a vanadiului în soluție. Cromatografia pe hîrtie [10] a fost folosită pentru a separa sărurile penta- și tetravalente, ca și stările tetra- și trivalente.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ing. NICOLAE TUDORACHE și ing. FLOREA BĂRBUCEANU, ICECHIM, Centrul de chimie fizică — București.

Problema determinării stărilor de valenţă ale vanadiului se pune într-o serie de cazuri de importanţă majoră în industria chimică. În această categorie intră, de exemplu, catalizatorii pentru polimerizarea olefinelor, preparaţi din triclorură de vanadiu a căror analiză este descrisă în literatură [7]. Catalizatorul, obţinut sub formă de suspensie în *n*-heptan este titrat potenţiometric cu sulfat ceric, folosind un electrod indicator de platină, după cum s-a arătat pentru prima dată [6]. În condiţiile menţionate [7] s-au găsit două salturi de potenţial electric (tensiune) pe curba de titrare, corespunzînd reacţiilor V(II) → → V(III) + e şi V(III) → V(IV) + e. Barney [7] menţionează că ceilalţi componenţi ai sistemului nu interferă în aceste reacţii. În cadrul lucrărilor experimentale efectuate, autorii acestei lucrări vor cerceta în detaliu problema interferenţelor posibile în cazul titrării cu ceriu în partea a doua din serie şi anume în lucrarea referitoare la analiza triclorurii de vanadiu.

În cazul catalizatorilor, preparaţi din triclorură de vanadiu şi alchilaluminiu, se consideră ca posibile stările de valenţă (II) şi (III) ale vanadiului; celelalte stări (I) şi (0) [11] nu sînt suficient de stabile pentru a fi detectate în medii lichide. Se menţionează, de asemenea, studii extinse pe bază de reacţii redox corespunzătoare interacţiunii dintre stări de valenţă ale vanadiului cu diverşi agenţi de oxidare sau reducere [12]. Se menţionează îndeosebi că oxidarea V(II) la V(III) şi a V(III) la V(IV) cu permanganat de potasiu pe un electrod indicator de platină s-a folosit pentru a determina cantitatea de V(II) şi V(III) într-o serie de catalizatori poliolefinici [13].

În general, componentele catalitice ale produselor analizate, menţionate se găsesc sub formă de suspensii într-un solvent hidrocarbonat ca *n*-heptanul. După tratamentul acestei suspensii cu diferiţi solvenţi apoşi, care dizolvă catalizatorul, rezultă o emulsie datorită formării alcoxizilor organici prin hidroliză. O astfel de soluţie nu este susceptibilă de a fi analizată prin metode optice şi nici nu poate fi adusă într-o formă potrivită pentru separări cromatografice. În plus prezenţa unor mari concentraţii de alcoxizi face ca treptele polarografice să fie neselective şi nereproductibile de la o probă anumită la o altă probă similară.

În lucrare s-a stabilit o metodă de analiză a stărilor de valenţă ale vanadiului în triacetilacetonatul de vanadiu, folosit într-o serie extinsă de cercetări [14].

Partea experimentală

Sub formă de complex triacetilacetonic stările de valenţă ale vanadiului s-au determinat electrometric [15], prin metoda potenţiometrică, folosind titrări redox, în atmosferă inertă cu ajutorul lanţului electrochimic: (electrod de platină) / (soluţie analizată) / (electrod de calomel).

Pentru solubilizarea triacetilacetonatului (Ac) de V(III), $V(Ac)_3$, s-au cîntărit 3,5122 g peste care s-au adăugat 20 ml alcool etilic dezaerat prin barbotare cu azot purificat. Balonul cotat s-a completat la semn cu H_2SO_4 0,5 M, dezaerat în acelaşi mod. În această soluţie compusul solid se dizolvă integral şi poate fi conservat cîteva ore într-un flacon care se închide etanş cu dop rodat.

Curbele de titrare, obţinute prin metoda potenţiometriei derivate automate, s-au înregistrat cu „sistemul modular" de analiză automată furnizat de Mettler, Donau Zürich Export, Elveţia. Graficele au fost transpuse automat, după cazul studiat, în coordonate E (volţi) — V(ml soluţie) şi $dE/dV - V$, după cum s-a indicat detaliat în lucrări anterioare [16].

Rezultate experimentale

Cercetări sistematice efectuate de autori asupra stărilor de valenţă rezultate prin oxidarea triacetilacetonatului de vanadiu sub acţiunea oxigenului din aer (reacţie eterogenă solid—gaz) au arătat că V(III) este oxidat la V(IV), aceste două stări fiind singurele ce se pot detecta după solubilizarea complexului solid în modul descris anterior. În acest context, pentru a măsura cu precizie satisfăcătoare conţinutul de V(IV) este rezonabil să se determine cu o precizie de circa 2% conţinutul total de vanadiu, iar în paralel conţinutul de V(III) sau V(IV). Dar, întrucît, V(III) în complexul proaspăt preparat este componentul major, precizia determinării creşte considerabil dacă se determină impuritatea şi anume conţinutul de V(IV).

1. *Determinarea vanadiului total*

Proba de triacetilacetonat de vanadiu se dezagregă în H_2SO_4—H_2O_2 şi se diluează cu H_2SO_4 0,5 M

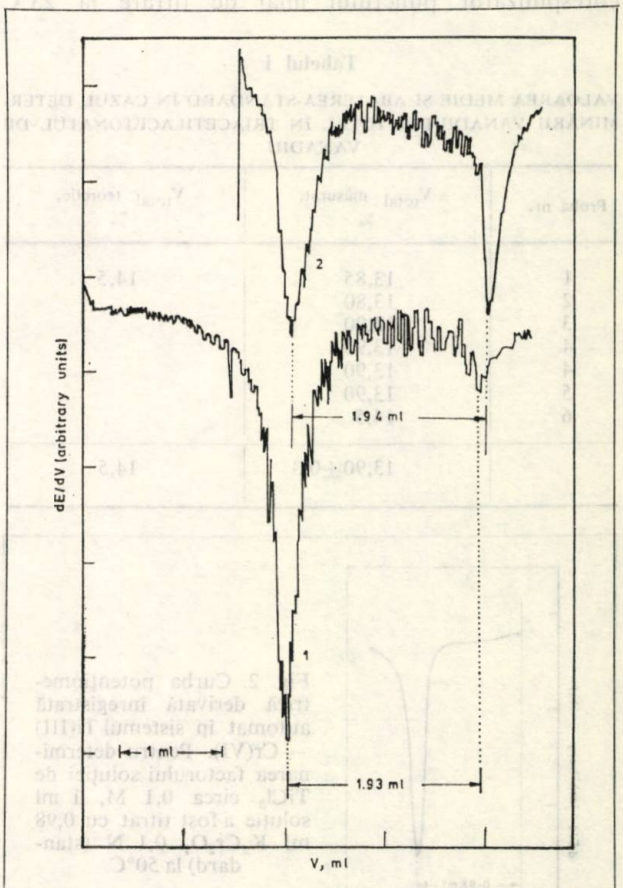


Fig. 1. Determinarea conţinutului de vanadiu prin titrare potenţiometrică derivată automată; 2 ml soluţie circa 0,1 M vanadiu + 10 ml Ti(III) 0,0362 M) în H_2SO_4 0,5 M, titraţi cu $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N, temperatura 23°C (curba 1) aceeaşi determinare la 50°C (curba 2).

într-un balon cotat. Pentru concentrații în vanadiu de circa 0,1 M se măsoară o cantitate de 2 ml din soluția anterioară, se adaugă un exces dintr-o soluție de Ti(III), astfel încît tot V(IV) existent în soluție să fie redus la V(III) după reacția redox simetrică:

$$V(IV) + Ti(III) \rightarrow V(III) + Ti(IV) \quad (1)$$

Soluția rezultată ce conține Ti(III) (excesul adăugat față de cantitatea stoechiometrică), V(III), devenit acum egal cu vanadiul total V_t și Ti(IV) rezultat din reacția (1) și prin oxidare cu oxigenul din soluție, se titrează cu o soluție-standard de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N. Curbele de titrare, transpuse automat în coordonate $dE/dV - V$, cu ajutorul instalației descrise în partea experimentală, sînt reprezentate în figura 1 la două temperaturi: (1) 23° și (2) 50°C.

Primul salt de tensiune corespunde reacției redox asimetrice:

$$3\ Ti(III) + Cr(VI) \rightarrow 3\ Ti(IV) + Cr(III) \quad (2)$$

Acest salt de potențial este suficient de mare la ambele temperaturi și la viteza de titrare folosită (circa 0,38 ml min^{-1}) corespunde punctului final stoechiometric al reacției (2).

Al doilea salt de tensiune corespunde reacției redox asimetrice, similare reacției (2):

$$3\ V(III) + Cr(VI) \rightarrow 3\ V(IV) + Cr(III) \quad (3)$$

După cum rezultă din figura 1 saltul de potențial corespunzător punctului final de titrare la 23°C este abia detectabil, față de zgomotul de fond, corespunzător stabilității potențialului de electrod (curba *1* fig. 1). Acest salt crește însă considerabil la 50°C (curba *2*, fig. 1), ceea ce permite o măsurare la un grad suficient de precizie și acuratețe a punctului final de titrare, care corespunde stoechiometric reacției redox asimetrice de titrare [3]. Distanța dintre salturile de potențial la cele două temperaturi este reproductibilă, încadrîndu-se în limitele preciziei de măsurare și înregistrare a dispozitivului automat (1,93 față de 1,94 ml). Pentru o evaluare mai precisă a valorii medii și abaterii-standard este necesar să se dispună de un număr mai mare de determinări experimentale. În tabelul 1 se dau rezultatele a 6 măsurări din care rezultă o valoare medie de 13,9% V_{total} măsurat cu o eroare-standard de 3%. Diferența între valoarea stoechiometrică (coloana 3, tabelul 1) și valoarea medie măsurată (coloana 2, tabelul 1) de 0,4% reprezintă cantitatea de impurități din proba măsurată referitoare la vanadiu. Concentrațiile determinate fiind mari, semnalele caracteristice și selective, nu apare în acest caz ca necesară calcularea gradului de confidență, după cum se indică pentru alte situații [17].

Tabelul 1

VALOAREA MEDIE ȘI ABATEREA-STANDARD ÎN CAZUL DETERMINĂRII VANADIULUI TOTAL ÎN TRIACETILACETONATUL DE VANADIU

Proba nr.	V_{total} măsurat, %	V_{total} teoretic, %
1	13,85	14,5
2	13,80	
3	13,90	
4	13,90	
4	13,90	
5	13,90	
6	14,5	
	13,90±0,3	14,5

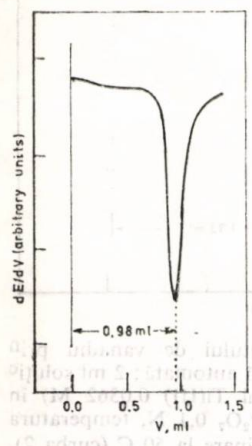


Fig. 2. Curba potențiometrică derivată înregistrată automat în sistemul Ti(III) — Cr(VI). Pentru determinarea factorului soluției de $TiCl_3$ circa 0,1 M, 1 ml soluție a fost titrat cu 0,98 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N (standard) la 50°C.

2. *Determinarea vanadiului tetravalent*

S-a menționat anterior că singura impuritate detectabilă după procesul de oxidare a $V(Ac)_3$ cu oxigenul din aer este V(IV). Structura chimică a combinației V(IV) după oxidarea $V(Ac)_3$ constituie obiectul unei lucrări separate. În cele ce urmează se arată o metodă care s-a dovedit aplicabilă pentru determinarea V(IV) prin reducerea selectivă cu Ti(III) a soluției de triacetilacetonat de vanadiu solubilizat după metoda indicată în partea experimentală.

Ținînd seamă că soluțiile mai diluate de $TiCl_3$, nestabilizate, se oxidează lent în aer ca și soluțiile de sare Mohr, este necesar să se determine factorul soluției de Ti(III) înainte de titrarea V(IV) după reacția (1). În acest scop, întrucît pentru V_{total} s-a folosit o soluție-standard de $K_2Cr_2O_7$, s-a utilizat aceeași soluție și la stabilirea factorului soluției de Ti(III). Saltul de potențial în sistemul Ti(III)—Cr(VI) este reprezentat în figura 2 în coordonate $dE/dV - E$. Se observă că s-a lucrat la sensibilități mici, la care se elimină practic zgomotul de fond al instalației electronice automate care s-a folosit pentru determinarea punctului final stoechiometric al reacției (1). Aceasta a fost posibil datorită amplitudinii mari a semnalului măsurat. După cum rezultă din figură, chiar la sensibilitatea mică ce s-a folosit pentru înregistrarea automată a curbei de titrare, saltul de potențial este foarte mare și, fiind înregistrat cu o acuratețe deosebită, permite o măsurare foarte precisă a punctului final prin metoda titrării potențiometrice derivate.

Cu soluția de $TiCl_3$, aproximativ 0,1 M s-a titrat tot prin potențiometrie automată derivată cantitatea de V(IV) din soluția de $V(Ac)_3$. S-a folosit o probă veche cu un grad avansat de oxidare și o probă de $V(Ac)_3$ proaspăt preparat.

În figura 3 se arată curbele de titrare ale substanței oxidate, aceeași cantitate de soluție fiind înregistrată la temperaturile de 20 și 50°C. La 20°C (curba *1*, fig. 3) saltul de potențial este relativ mic și în același

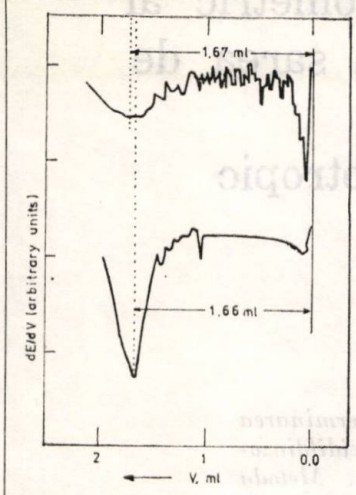


Fig. 3. Titrarea potenţiometrică derivată automată a două probe de triacetilacetonat de vanadiu oxidat şi influenţa temperaturii asupra semnalului punctului final al titrării:
Proba *1* (sus) 20°C; proba *2* (jos) 50°C. Cantitatea titrată indică un conţinut de 12,2% V(IV). Volumul luat pentru analiză a fost 2 ml probă din 100 ml, conţinînd 3,5122 g $V(Ac)_3$ oxidat.

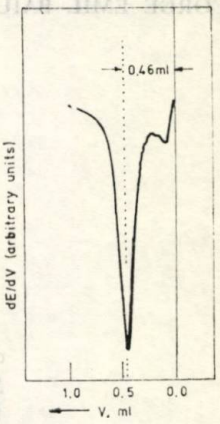


Fig. 4. Titrarea potenţiometrică derivată automată a unei probe proaspăt preparată de triacetilacetonat de vanadiu. Punctul final al titrării a fost înregistrat la 50°C. Cantitatea titrată indică 3,3% V(IV). Volumul măsurat pentru analiză a fost 2 ml probă din 100 ml conţinînd 3, 5122 g $V(Ac)_3$.

Tabelul 2

CONŢINUTUL DE V(IV) ÎN 2 PROBE DE $V(AC)_3$

Proba	t, °C	V(IV), %	V_{total} %	V(III) %
1	20	12,4	13,9	1,5
2	50	12,0	13,9	1,9
3	50	3,3	13,9	10,9

timp este influenţat de zgomotul de fond. La 50°C (curba *2*) saltul de potenţial creşte considerabil şi se separă suficient de bine de zgomotul de fond al aparaturii de înregistrare. În aceste condiţii punctul final al titrării se poate măsura cu o precizie bună, mai mare decît la temperatura de 20°C, după cum rezultă din compararea curbelor din figura 3. Cantitatea de V(IV) este de 12,0% Ţinînd seamă de V_{total} (tabelul 1) de 13,9%, rezultă prin diferenţă că V(III) este de 1,9%.

În figura 4 se arată curba de titrare automată la 50°C în cazul unei probe proaspăt preparate de $V(Ac)_3$. Înregistrarea s-a efectuat în condiţii de înaltă acurateţă şi semnalul este practic neafectat de zgomotul de fond. S-a obţinut V(IV) egal cu 3,3%, ceea ce corespunde prin diferenţă la V(III), % = 13,9 − 3,3 = = 10,9%.

Acetilacetonatul şi alcoolul etilic nu interferă în procesul de reducere, care este selectiv şi corespunde stoechiometric valorii V(IV) din soluţie.

În tabelul 2 se rezumă datele calculate pe baza curbelor din figurile 3 şi 4.

În plus faţă de metodele de titrare în sistemele Ti(III)—V_t(III)—Cr(VI) şi V(IV)—Ti(III) s-au cercetat sistematic metodele: potenţiometrie derivată şi titrarea amperometric-polarografică, ambele cu dispozitive automate, prin titrare cu soluţii-standard de Ce(IV). În ambele cazuri semnalele se pot măsura cu mare precizie, dar oxidarea cu Ce(IV) este neselectivă.

Metoda polarografică în curent continuu (D.C.) nu este aplicabilă deoarece treapta de reducere a acetilacetonei se suprapune peste porţiunea finală a treptei V(III). Din acest motiv s-a folosit porţiunea iniţială a curbei polarografice a V(III) în cazul titrării amperometric-polarografice; totuşi, oxidarea cu ceriu este nestoechiometrică şi deci neselectivă, motiv pentru care introduce erori prea mari în analiza stărilor de valenţă ale vanadiului în triacetilacetonatul de vanadiu.

În concluzie, pentru determinarea stărilor de valenţă ale vanadiului în triacetilacetonatul de vanadiu se poate determina vanadiul total prin dezagregarea componentei organice şi titrare în sistemele redox Ti(III)—V(III)—Cr(VI); în soluţia apă—alcool etilic de triacetilacetonat de vanadiu se poate determina V(IV) prin reducere selectivă cu Ti(III) şi stabilirea punctului final al titrării prin potenţiometrie derivată automată cu electrod indicator din platină.

Bibliografie

1. LINGANE, J. J. JACS, **67**, 1945, p. 182.
2. KOLTHOFF, I. M. şi LINGANE, J. J. Polarography, Academic Press, New York, 1952, p. 447.
3. PECSOK şi JUVET, R. S. JACS, **75**, 1953, p. 1302.
4. ZOLOTANIN, V. K. şi KUZNETSOVA, V. K. Zhur. Obsc. Khim., **25**, 1955, p. 895.
5. LINGANE, J. J. şi MEITES, L. JACS, **70**, 1948, p. 2525; idem, ibid., **73**, 1951, p. 2165.
6. ATANASIU, I. A. Bul. Soc. Chim. Romane, **30**, 1927, p. 73; ATANASIU, I. A. şi ŞTEFĂNESCU, V. Berihte, **61**, 1928, p. 1343.
7. BARNEY, J. E. Analyt. Chim. Acta, **27**, 1960, p. 320.
8. GIUFFRE, L. şi CASSANI, F. La Chemica e l'Industria, **46**, 1964, p. 179.
9. MARCHEVSKII, YU. V. şi BELYAEVA, L. I. J. Analyt. Chem. U.R.S.S. **11**, 1956, p. 719.
10. STEVENS, H. M. Analyt. Chim. Acta, **15**, 1956, p. 51.
11. CĂLUŞARU, A. Electrodeposition of Metal Powders,Elsevier Scientific. Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1979, p. 212—216.
12. RIUS, A. şi ALFONSO DIAZ-FLORENZ, C. Anales real. soc. espan. fis. y quim. (Madriu), **46** B, 1950, p. 288.
13. CARRICK, W. L., CHASAR, A. G. şi SMITH, J. J. JACS, **82**, 1960, p. 531.
14. LITEANU, C. şi HOPÎRTEAN, E.. Chimie analitică cantitativă (Volumetria), Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972, p. 364.
15. LUCA, C. şi ENEA, O. Determinarea constantelor analitice (Metode electrometrice şi optice), Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971. p. 115—258.
16. CĂLUŞARU, A., CLEPER, M. şi DOMNIŞTEANU, GH. Rev. Chimie, **34**, 1978, p. 1030.
17. LITEANU, C., RÎCĂ, I. şi HOPÎRTEAN, E. Croatica Chemica Acta, **49**, 1977, p. 869; LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E. şi POPESCU, I. Acta Chim. Acad. Sc. Hungarice, **97**, 1978, p. 265; LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E., POPESCU, I. C., RÎCĂ I. şi ŞTEFĂNESCU E. Analyt. Chem., **50**, 1978, p. 1202.

Intrat în redacţie: 20.IX.1981

LUMINIŢA MIHAELA URSEA
OVIDIU MAIOR
GEORGE EMIL BAIULESCU

Studiul spectrofotometric al reacţiei U(VI) cu sarea de sodiu a acidului dipiridildiazocromotropic

C.Z. 546.791.6: 543.42.062

Se propune o metodă spectrofotometrică care permite determinarea U(VI) cu un nou reactiv: sarea disodică a acidului dipiridildiazocromotropic, în prezenţă de molibden (U:Mo = 1:500). Metoda permite determinarea a 0,2—20 μgU(VI)/cm³. Constanta de instabilitate este egală cu $5{,}06.10^{-13}$ iar raportul molar între U(VI) şi reactiv este 1:3.

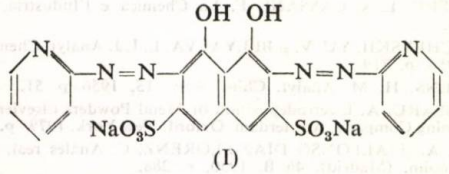
A spectrophotometric method for the determination of U(VI) with a new reagent: dipyridyl-diazo chromotropic acid (disodium salt) in the presence of molibdenum, (U:Mo = 1:500), is suggested. The method allows the determination of 0,2—20 μg U(VI)/cm³. The instability constant is $5{,}06 \times 10^{-13}$ and the molar ratio between U(VI) and the reagent is 1:3.

Предлагается метод спектрофотометрической дозировки с новым реагентом: дипиридил-диазо-хромотропная кислота (ди-Na-соль) в присутствии молибдена (U:Mo=1:500. Метод позволяет определять от 0,2 до 20μg U(VI)/cm³. Контсанта неустойчивости равняется $5{,}06 \times 10^{-13}$ и отношение концентрации U(VI): реагент = 1:3.

Pentru determinarea spectrofotometrică a U(VI) au fost propuşi o serie largă de reactivi organici, care în majoritatea lor conţin în moleculă grupări capabile de a forma legături U—O.

În ultimul timp, pentru determinări spectrofotometrice a urmelor de elemente, se utilizează din ce în ce mai mult reactivi polifuncţionali. Dintre aceştia o sensibilitate deosebită în reacţia cu U(VI) o prezintă unii derivaţi ai acidului cromotropic ca Arsenazo III [1], Clorfosfonazo III [2] etc.

În această lucrare se propune folosirea drept reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a U(VI), sarea de sodiu a acidului dipiridil-diazocromotropic (I):



(I)

Sinteza reactivului

Sarea disodică a acidului dipiridildiazocromotropic s-a preparat după o metodă propusă de Hniličkovà şi Sommer [3].

Menţionăm că această metodă a fost utilizată pentru sinteza derivatului mono-azoic, reactiv folosit în determinarea spectrofotometrică a Be(II).

Reactivul (I) s-a obţinut prin cuplarea acidului cromotropic (sare disodică-Merck) cu 2-aminopiridina diazotată.

Sarea de diazoniu a fost preparată în modul următor:

S-a preparat o soluţie de etoxid de sodiu prin dizolvarea sodiului metalic în alcool etilic absolut. S-a dizolvat 2-aminopiridina într-o cantitate minimă de alcool etilic absolut şi s-a adăugat apoi azotit de izoamil. Cele două soluţii, după amestecare au fost refluxate 2 1/2 ore pentru a se obţine sarea de diazoniu de culoare galbenă în stare solidă. Datorită faptului că această sare de diazoniu este instabilă, reacţia de cuplare s-a efectuat direct, fără izolarea compusului diazotat.

Sarea disodică a acidului cromotropic s-a dizolvat la cald într-un amestec 1: 1 dimetilsulfoxid şi dimetilformamidă.

Cuplarea s-a realizat prin adăugarea sării de diazoniu, după răcire, în porţiuni mici peste sarea disodică a acidului cromotropic. A rezultat o soluţie de culoare violetă, care s-a menţinut la întuneric şi la rece timp de cîteva zile. Precipitatul format s-a filtrat la vid şi s-a uscat prin spălare cu acetonă şi cu eter etilic absolut. Produsul bisazoic rezultat este de culoare brună închis.

Purificarea reactivului s-a realizat prin cromatografie de lichid folosind faze staţionare polihidroxilice de tip Sephadex G-25 şi Amiloză X-50 (produs realizat în ţară printr-un procedeu elaborat recent) [4].

Dr. chim. LUMINIŢA MIHAELA URSEA, Inspectoratul şcolar al municipiului Bucureşti.
Conf. dr. chim. OVIDIU MAIOR, şi conf. dr. doc. chim. GEORGE EMIL BAIULESCU, Institutul politehnic — Bucureşti, Facultatea de tehnologie chimică.

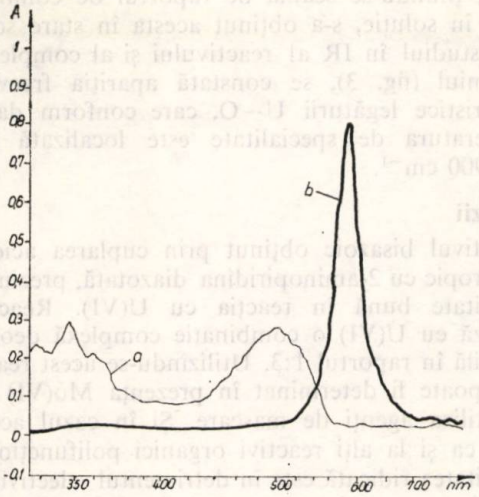


Fig. 1. Spectrele de absorbție:
a — reactiv; *b* — compus cu U(VI).

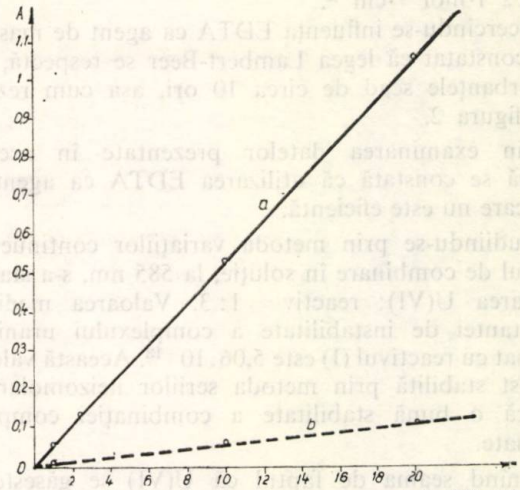


Fig. 2. Curbe de calibrare:
a — în absența EDTA (————); *b*—în prezența EDTA (— — —).

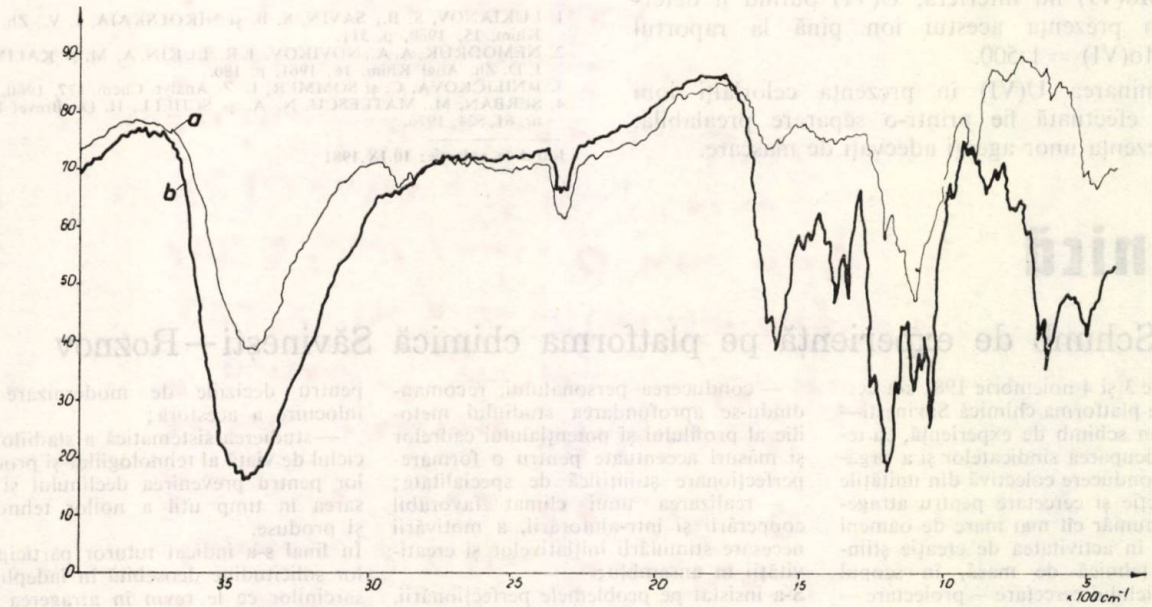


Fig. Spectrele în IR:
a — reactiv (I); *b* — compus cu U(VI).

Aparatură

Spectrele de absorbție au fost înregistrate cu ajutorul unor aparate Specord UV-VIS Carl Zeiss Jena și PYE Unicam 1800; spectrele în IR s-au înregistrat cu un spectrometru IR Carl Zeiss-Jena.

Modul de lucru

S-au folosit următoarele soluții:

a) soluție apoasă de $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ cu un conținut de 100 µg U(VI)/cm³;

b) soluție de reactiv (I) 0,1% în apă;

c) soluție-tampon de borax ($pH = 9{,}18$).

Pentru trasarea spectrelor de absorbție și a curbei de calibrare s-a procedat astfel: în baloane cotate de 25 cm³ s-au pipetat cantități variabile din soluția de azotat de uranil, s-au adăugat 5 cm³ soluție de reactiv 0,1% în apă și 5 cm³ soluție-tampon. Baloanele au fost completate la semn cu apă. Culoarea compusului rezultat se dezvoltă instantaneu și este stabilă în timp, în condițiile de lucru stabilite. Menționăm faptul că s-a efectuat un studiu detaliat pentru a se stabili soluția-tampon optimă.

În figura I se dau spectrele de absorbție ale reactivului și ale compusului său cu U(VI).

Din examinarea acestor spectre se constată prezența unui maxim bine definit al compusului cu U(VI) la lungimea de undă de 585 nm, valoare la care reactivul practic nu absoarbe. Această lungime de undă a fost folosită în continuare pentru instituirea metodei spectrofotometrice de determinare a U(VI).

În condițiile de lucru stabilite U(VI) poate fi determinat între limitele 0,2—20 µg U(VI)/cm³;

valoarea coeficientului molar de absorbție fiind de 13452 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Încercîndu-se influența EDTA ca agent de mascare s-a constatat că legea Lambert-Beer se respectă, dar absorbanțele scad de circa 10 ori, așa cum rezultă din figura 2.

Din examinarea datelor prezentate în această figură se constată că utilizarea EDTA ca agent de mascare nu este eficientă.

Studiindu-se prin metoda variațiilor continue raportul de combinare în soluție, la 585 nm, s-a stabilit valoarea U(VI): reactiv = 1:3. Valoarea medie a constantei de instabilitate a complexului uraniului format cu reactivul (I) este $5{,}06 \cdot 10^{-13}$. Această valoare a fost stabilită prin metoda seriilor neizomolare și indică o bună stabilitate a combinației complexe formate.

Ținînd seama de faptul că U(VI) se găsește în prezența unei serii de ioni atît în minereuri, cît și în aliaje s-a studiat interferența unora dintre acestea: Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zr(IV), Mo(VI), Th(IV). În absența agenților de mascare numai Mo(VI) nu interferă, U(VI) putînd fi determinat în prezența acestui ion pînă la raportul U(VI):Mo(VI) = 1:500.

Determinarea U(VI) în prezența celorlalți ioni poate fi efectuată fie printr-o separare prealabilă, fie în prezența unor agenți adecvați de mascare.

Pentru a se stabili structura probabilă a complexului format, ținîndu-se seama de raportul de combinare stabilit în soluție, s-a obținut acesta în stare solidă.

Din studiul în IR al reactivului și al complexului cu uraniul (fig. 3), se constată apariția frecvenței caracteristice legăturii U—O, care conform datelor din literatura de specialitate este localizată între 800 — 900 cm^{-1}.

Concluzii

Reactivul bisazoic obținut prin cuplarea acidului cromotropic cu 2-aminopiridina diazotată, prezintă o sensibilitate bună în reacția cu U(VI). Reactivul formează cu U(VI) o combinație complexă deosebit de stabilă în raportul 1:3. Utilizîndu-se acest reactiv, U(VI) poate fi determinat în prezența Mo(VI) fără a se utiliza agenți de mascare. Și în cazul acestui reactiv ca și la alți reactivi organici polifuncționali, sensibilitatea ridicată este în detrimentul selectivității. Selectivitatea reacției poate fi îmbunătățită fie prin separarea prealabilă a U(VI), fie prin folosirea unor agenți competitivi de mascare.

Bibliografie

1. LUKIANOV, S. B., SAVIN, S. B. și NIKOLSKAIA, I. V., Zh. Anal. Khim, 15, 1960, p. 311.
2. NEMODRUK, A. A., NOVIKOV, I. R., LUKIN, A. M. și KALININA, I. D. Zh. Anal Khim. 16, 1961, p. 180.
3. HNILIČKOVÁ, C. și SOMMER, L. Z. Analyt. Chem. 177, 1960. p. 425
4. ȘERBAN, M., MATEESCU, N. A. și SCHELL, H. D. Brevet R.S.R. nr. 61. 524, 1976.

Intrat în redacție: 10.IX.1981

cronică

Schimb de experiență pe platforma chimică Săvinești—Roznov

În zilele de 3 și 4 noiembrie 1981 s-a desfășurat pe platforma chimică Săvinești—Roznov un schimb de experiență, cu tema: „Preocuparea sindicatelor și a organelor de conducere colectivă din unitățile de producție și cercetare pentru atragerea unui număr cît mai mare de oameni ai muncii în activitatea de creație științifică și tehnică de masă, în scopul scurtării ciclului cercetare — proiectare — producție".

La acest schimb de experiență au participat specialiști din Institutul de cercetări-București, din centrele de cercetări de la Timișoara și Săvinești, cadre didactice din învățămîntul superior de profil, specialiști ai Centralei industriale de fire și fibre chimice—Săvinești, ai Combinatului de îngrășăminte chimice—Piatra Neamț, ai Centrului de perfecționare a cadrelor din M.I.Ch. și Uniunii sindicatelor din industria chimică și prelucrare a țițeiului.

Din referatele prezentate și discuțiile purtate au rezultat recomandări privind căile și mijloacele care să ducă la scurtarea ciclului cercetare — producție, printre care se menționează:

— ridicarea nivelului de conducere și organizare științifică a complexului de activități ce compun acest ciclu;

— perfecționarea planificării și controlului, mai ales prin aplicarea unor metode, ca: grafic-rețea, drum critic, PERT, precum aplicații pe calculator, simulare și modelare etc;

— conducerea personalului, recomandîndu-se aprofundarea studiului metodic al profilului și potențialului cadrelor și măsuri accentuate pentru o formare-perfecționare științifică de specialitate;

— realizarea unui climat favorabil cooperării și într-ajutorării, a motivării necesare stimulării inițiativelor și creativității în ansamblu;

S-a insistat pe problemele perfecționării, informării și documentării în vederea creării unei bănci de date de profil care să includă informațiile necesare acestor activități, asigurarea utilizării susținute a tehnicii de calcul, inclusiv pentru prelucrarea automată a datelor ce urmează a fi stocate.

În legătură cu mijloacele a căror practicare și aplicare conduc la scurtarea ciclului cercetare—proiectare—producție s-au făcut recomandări, privind:

— raționalizarea muncii prin aplicarea principiilor ergonomice cele mai adecvate, constituirea unor echipe pluridisciplinare etc;

— practicarea susținută a unor metode de stimulare a creativității colective;

— folosirea corespunzătoare a tipizării și standardizării soluțiilor constructive, utilizarea unor procedee de calcul, a metodelor rapide de desen și multiplicare, a proiectării asistate de calculator, a rutinelor de modelare etc;

— proiectarea și aplicarea unor sisteme științifice de analiză și evaluare a tehnologiilor și produselor, ca bază pentru deciziile de modernizare sau înlocuire a acestora;

— studierea sistematică a stadiilor din ciclul de viață al tehnologiilor și produselor pentru prevenirea declinului și lansarea în timp util a noilor tehnologii și produse.

În final s-a indicat tuturor participanților solicitudine deosebită în îndeplinirea sarcinilor ce le revin în atragerea unui număr sporit de oameni ai muncii în activitatea de creație științifică și tehnică insistînd pentru:

— militare în vederea promovării noului în toate domeniile și încurajarea în primul rînd a tinerilor inovatori;

— antrenarea continuă susținută a tuturor oamenilor muncii în acțiuni de promovare a noului insistînd deosebit la ridicarea nivelului de competență profesională;

— utilizarea eficientă a bazei materiale existente și măsuri pentru dezvoltarea acesteia în special prin autodotare;

— practicarea sistematică a metodelor și tehnicilor înaintate de conducere științifică a tuturor activităților ce compun ciclul cercetare — proiectare — producție, care să ducă la scurtarea acestuia, condiționînd nu numai creșterea productivității muncii, ci însăși modernizarea rapidă a industriei chimice, care reprezintă prin excelență o ramură de vîrf cu adînci implicații în prmovarea progresului științific și tehnic.

D. RIZESCU

EUGENIA LUDOȘAN
CRISTINA CIMPOERU

Comportarea și combaterea coroziunii unor materiale metalice în amestecuri de polietilenglicol-alcooli etoxilați

C.Z. 620.193

Prezenta lucrare conține date privind comportarea la coroziune a unor materiale metalice în prezența unor amestecuri de polietilenglicoli—alcooli etoxilați, precum și testarea unor inhibitori de coroziune pentru aceste medii în vederea stabilirii unei rețete eficiente.

Data on the corrosion behaviour of some metallic materials in mixtures of polyethylene glycol — ethoxylated alcohols, are presented. Some corrosion inhibitors for such media were tested in order to establish an efficient formula.

В статье представлены данные о поведении при коррозии некоторых металлических материалов в смесях полиэтиленгликоль-этоксилированные спирты, а также об испытании некоторых ингибиторов коррозии в этих средах, с целью разработки эффективной рецептуры защиты.

Determinările efectuate în amestecuri de polietilenglicol—alcooli etoxilați au avut drept scop stabilirea unui inhibitor de coroziune eficient în aceste condiții.

Amestecurile pe bază de poliglicoli folosite ca lichide de frînă pentru autovehicule provoacă coroziunea materialelor metalice din care sînt construite piesele sistemului de frînare. Vitezele de coroziune a acestor materiale nu ajung la valori ridicate ($< 0{,}50$ mg/cm^2) și, ca urmare, piesele metalice nu se distrug vizibil, dar cantități mici de produse de coroziune se depun pe suprafețele metalice și modifică proprietățile mecanice ale acestora ajungînd pînă la dereglarea operației de frînare a autovehiculului. De aceea, este absolut necesar să se intervină în scopul reducerii coroziunii materialelor metalice din sistemul de frînare al autovehiculelor pînă la valori sub 0,020 mg/cm^2 și, de asemenea, al asigurării stabilității chimice în timp a amestecului de poliglicoli.

Deoarece, în scopul prevenirii fenomenelor de coroziune nu se poate acționa asupra compoziției aliajelor, rămîne ca singură măsură posibilă introducerea inhibitorilor [2] în lichidul de frînă.

Lucrarea prezintă datele din literatura de specialitate, rezultatele obținute în urma testelor de laborator și concluziile care se pot trage din analiza acestor teste.

Informațiile din literatura de specialitate care se referă la comportarea fierului și aliajelor sale în poliglicoli [1] au stabilit faptul că în prezența oxigenului și la temperaturi ridicate (mai mari de 30°C) poliglicolii se oxidează formînd aldehide și acizi. Se consideră că acizii liberi nou formați provoacă apariția fenomenelor de coroziune. Pentru fier, în poliglicoli, se propune următorul mecanism de coroziune:

$$RCOOH_{(lq)} \rightarrow RCOOH_{(vap)}$$

$$RCOOH_{(vap)} \rightarrow RCOOH_{(cond.\ pe\ metal)}$$

$$2RCOOH_{(aq)} + Fe \rightarrow (RCOO)_2Fe_{(aq)} + H_2$$

$$(RCOO)_2Fe_{(aq)} \rightarrow (RCOO)_2Fe_{(lq)}$$

$$(RCOO)_2Fe_{(lq)} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2\,RCOOH_{(lq)}$$

Conform acestei scheme se consideră că acizii volatili trec în stare de vapori și apoi condensează cu apa, iar soluția caldă de acizi atacă metalele, formînd săruri solubile în apă. Aceste săruri se amestecă cu soluția de poliglicol, iar temperatura ridicată determină o scindare hidraulică, după care precipită hidroxidul feros și se eliberează acidul, care poate începe un nou ciclu. Acest mecanism explică, totodată, scăderea *p*H-ului poliglicolului în timpul efectuării în laborator a probelor de oxidare (încălzire și barbotare aer).

În majoritatea cazurilor studiate [1, 4, 5], pe probele metalice s-a constatat dezvoltarea coroziunii generalizate. Nu s-a observat coroziune în plăgi sau în ciupituri decît în cazuri foarte rare. De aceea, datele pe baza cărora s-au trasat curbele prezentate în figuri se referă la variația coroziunii cu caracter general.

Curbele din figura 1 arată că în etilenglicol anhidru oțelul nu se corodează nici după 96 de ore de imersie [1]. În apă, coroziunea oțelului carbon este de 60% după 20 ore de imersie. În soluție de etilenglicol-apă, oțelul carbon se corodează 60% după 64 ore de imersie. Curbele din figura 1 demonstrează faptul că oțelul carbon se corodează datorită apei conținută de etilenglicol.

Ing. EUGENIA LUDOȘAN și ing. CRISTINA CIMPOERU, ICECHIM — București. Centrul de chimie fizică.

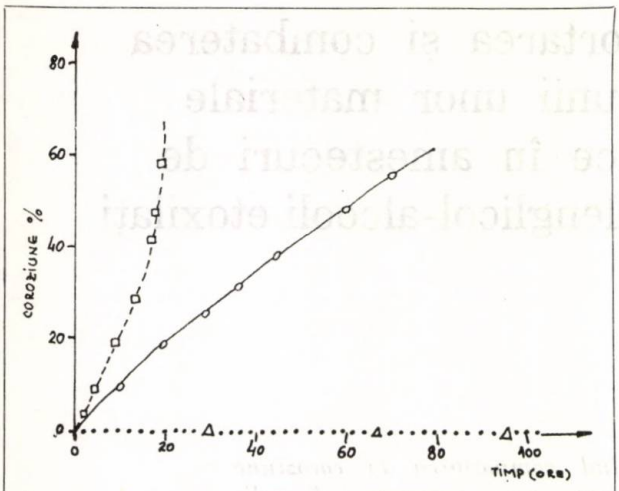


Fig. 1. Coroziunea oţelului în etilenglicol şi apă distilată:
O — 33% etilenglicol; □ — — 100% apă; △ ... 100% etilenglicol

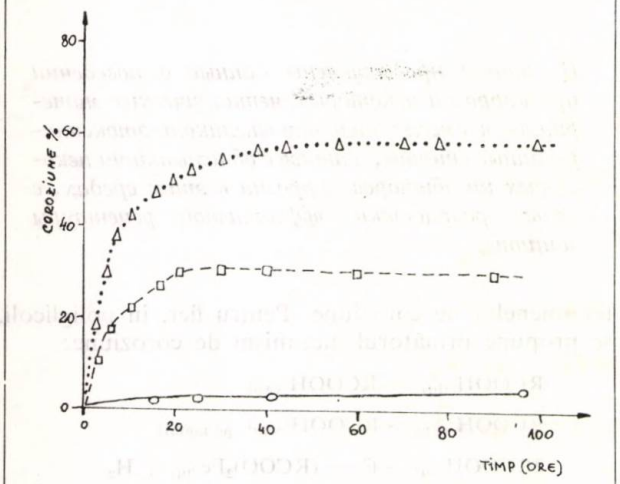


Fig. 2. Coroziunea aluminiului în amestecul etilenglicol—apă corosivă:
O — etilenglicol—apă distilată; □ — — etilenglicol—apă distilată + +100 p.p.m. Cl^- +100 p.p.m. SO_4^{2-} + 1000 p.p.m. HCO_3^-; △ . . . etilenglicol — apă distilată 100 p.p.m. Cl^- + 100 p.p.m. SO_4^{2-} + + 200 p.p.m HCO_3^-.

În cazul aluminiului, aşa cum reiese din curbele prezentate în figura 2, apa în amestec cu glicolul nu constituie agentul agresiv, ci sărurile dizolvate în apă.

Dacă în amestecul etilenglicol — apă distilată, după 96 ore, coroziunea aluminiului este de 2%, în amestecul etilenglicol — apă cu ioni SO_4^{2-} şi HCO_3^{2-} creşte la 30%, iar dacă se adaugă 100 p.p.m. Cl^- atinge la 60%.

Acelaşi fenomen s-a constatat şi în cazul alamei (fig. 3).

Curbele din figura 3 relevă faptul că alama în soluţie de etilenglicol — apă distilată se corodează foarte puţin (2—3%), chiar după o perioadă mare de imersie (200 ore), iar în soluţie de etilenglicol — apă distilată cu 300 p.p.m. Cl^-, coroziunea creşte treptat în timp, ajungînd la 55% după 140 ore.

Cuprul prezintă o comportare asemănătoare alamei.

Coroziunea zincului în soluţii de etilenglicol—apă a fost semnalată de diverşi autori, care au constatat formarea unui precipitat alb pe suprafeţele zincate [5, 6], format din $Zn(OH)_2$, care apare în urma reacţiei dintre etilenglicol şi stratul superficial de ZnO.

Unele studii [7] au stabilit că prezenţa cuprului are o mare influenţă asupra corodării aluminiului. Aliajele de aluminiu în prezenţa cuprului se corodează sub formă de ciupituri, fenomenul avînd loc astfel: în prima fază trec în soluţie ionii de cupru, care se depun pe aluminiu, ceea ce provoacă trecerea echivalentă de ioni de aluminiu în soluţie, şi, ca urmare, pe suprafaţa aluminiului apar zone anodice în jurul nodulilor de cupru. Este suficient ca în soluţia de etilenglicol—apă să existe 0,3 p.p.m. Cu^{2+}, pentru a se forma ciupituri pe suprafaţa aluminiului.

Aşa cum se întîmplă în majoritatea cazurilor în care apar şi se dezvoltă fenomene de coroziune, creşterea temperaturii măreşte viteza coroziunii metalelor imersate în soluţie de etilenglicol — apă [5].

Datele prezentate duc la concluzia că etilenglicolul deshidratat nu constituie un agent corosiv pentru oţeluri, aluminiu, cupru şi aliajele sale. Faptul că viteza de coroziune a materialelor metalice creşte cu mărirea conţinutului de apă din soluţia de etilenglicol — apă vine în sprijinul acestei teorii.

În amestecurile etilenglicol — apă, apa, şi în special apa în care sînt dizolvaţi diverşi ioni, ca: SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^- etc., constituie, alături de oxigen, unul dintre principalii agenţi corosivi prezenţi în lichidele de frînă.

De aceea, inhibitorii folosiţi [8] sînt din categoria substanţelor şi acţionează ca inhibitori de coroziune în apă cu conţinut scăzut de săruri, saturată cu oxigen, şi cu *p*H-ul în limitele 6—8.

Sînt recomandaţi inhibitori de natură anorganică [9—20]: $NaNO_2$, Na_2HPO_4, Na_2CrO_4, $Na_2B_4O_7$, H_3BO_3, Na_2SiO_3 etc., precum şi inhibitori de natură organică, din următoarele categorii [21—27]: amine primare, amine secundare, amine terţiare, naftenaţi, benzoaţi, oleaţi, acetaţi, hidrazină, benzotiazoli, morfolină, fosfaţi organici etc.

Amestecurile de inhibitori, în cazul poliglicolilor, sînt recomandate din două motive:

a) ridicarea puterii de protecţie prin efect sinergetic;

b) asigurarea protecţiei concomitente a mai multor materiale metalice.

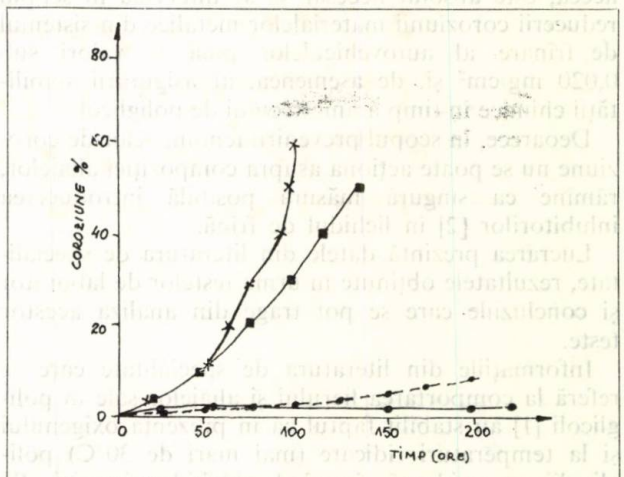


Fig. 3. Coroziunea alamei şi cuprului în amestecul etilenglicol — apă distilată:
● — alamă în etilenglicol-apă distilată; ▣ — alamă în etilenglicol-apă distilată + 300 p.p.m. Cl^-; ● — cupru în apă distilată; × — cupru în etilenglicol — apă distilată + 300 p.p.m. Cl^-.

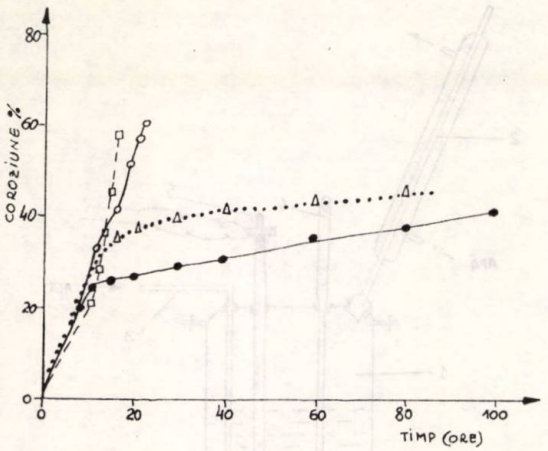


Fig. 4. Coroziunea oțelului în soluție de etilenglicol—apă, tratată cu diverși inhibitori anorganici:
O — etilenglicol—apădist ilată; □ — etilenglicol—apă distilată + + 0,01 M borax; Δ ... .etilenglicol — apă distilată + 0,01 N azotit de sodiu ● — .etilenglicol—apă distilată + 0,20 N ulei de tip polar.

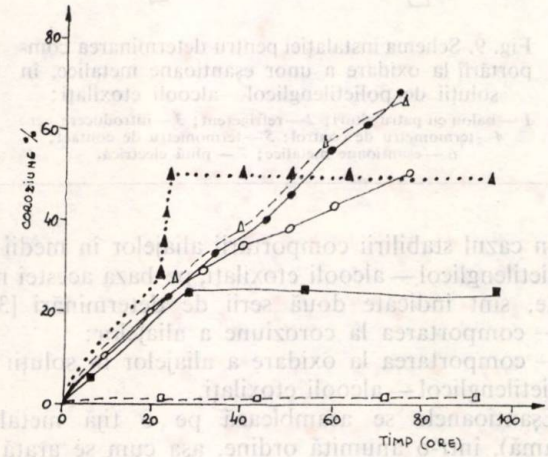


Fig. 5. Coroziunea oțelului în soluție de etilenglicol 33% — apă 66%, tratată cu inhibitori organici:
□—●—▲ .etilenglicol—apă + 0,01M etilendiamine; O—Δ—■ etilenglicol—apă + 0,1M morfoline.

Sînt preferate amestecurile de inhibitori anorganici și organici, ca: ortofosfat și trietanolamină [32]; azotit și ciclohexilamină [33]; borax, azotit și butilfosfat [34]; azotit și trietanolamină [35]; acid boric și fenilglicină; ortofosfat și dialchilcitrat etc.

Unii inhibitori, ca: azotiții, cromații, silicații, borații, aminele, acționează asupra oțelurilor și aluminiului, dar nu acționează asupra cuprului și aliajelor sale. Acestea din urmă sînt protejate de sărurile benzotiazolului [2, 7, 28, 29, 30].

În figura 4 se prezintă variația coroziunii oțelului carbon în soluție de etilenglicol 33% — apă 66%, apa conținînd ionii: Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, în care s-au adăugat inhibitori de natură anorganică. Din figură reiese că boraxul nu diminuează coroziunea oțelului, în timp ce azotitul o reduce la 40%, iar uleiul pînă la 30%.

În figura 5 se prezintă efectul unor inhibitori organici asupra oțelului. Curbele din figură arată că etilendiamina reduce coroziunea oțelului la 0,5%, iar morfolina la numai 30%.

În figura 6 se prezintă comportarea aluminiului în soluții de etilenglicol—apă tratată cu inhibitori. Asupra aluminiului nu au efect protector decît boraxul și benzoatul de sodiu. Benzoatul de sodiu, azotitul și silicatul de sodiu nu reduc coroziunea aluminiului.

Figura 7 cuprinde curbele variației coroziunii cuprului în soluție de etilenglicol — apă tratată cu inhibitori. Rezultă faptul că inhibitorii reduc coroziunea cuprului de la 60% (în apă cu ioni de clor) la 18—28%, în prezența adaosurilor de inhibitori. Dintre inhibitorii testați, boraxul dă cele mai bune rezultate (reduce coroziunea la 8%).

Recomandările din literatura de specialitate privind comportarea inhibitorilor în glicoli sînt, în unele cazuri, contradictorii.

Cromatul de sodiu este un inhibitor care dă bune rezultate în apă cu *p*H neutru. Se menționează, însă, că, în anumite condiții, în soluții de etilenglicol — apă [3] cromații sînt susceptibili la reducere și, ca urmare, nu toți specialiștii confirmă efectul lor protector.

Se apreciază că azotitul de sodiu nu este un inhibitor periculos, dar care are un efect slab și nu dă rezultate decît în amestec cu alți inhibitori.

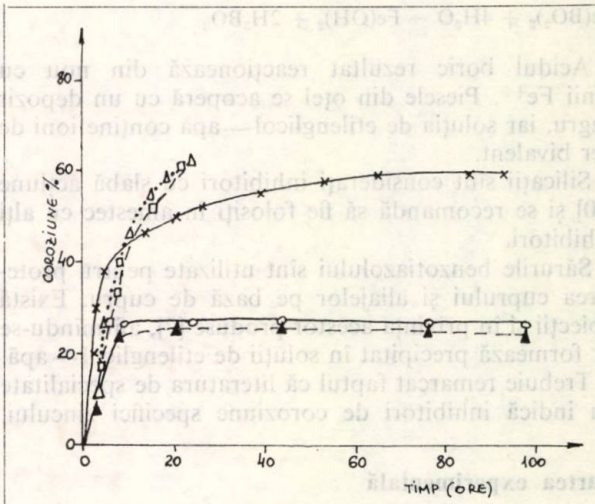


Fig. 6. Coroziunea aluminiului în soluție de etilenglicol 33% — apă 66%, tratată cu inhibitori:
O — .0,01N borax; □—. 0,01N benzoat de sodiu; Δ ... 0.01N. azotit de sodiu; —. ▲ 0,01N silicat; ×—.0,29% ulei de tip polar

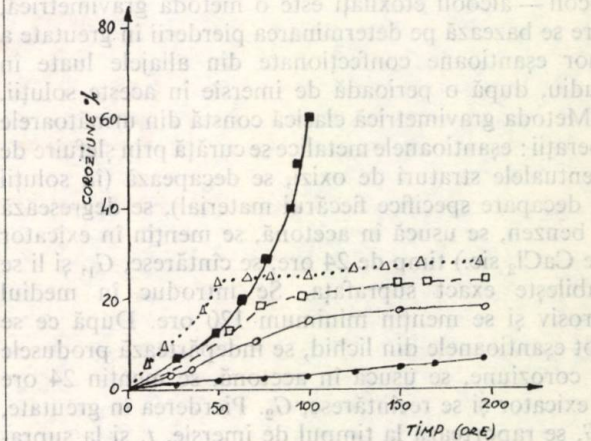


Fig. 7. Coroziunea cuprului în soluție de etilenglicol 33% — apă 66% tratată, cu inhibitori:
● — apă distilată; ⊠— apă distilată + 300 p.p.m. Cl^-; O — 0,01 N. borax; □ — .0,01N azotit de sodiu; △.... 0,20 N ulei de tip polar.

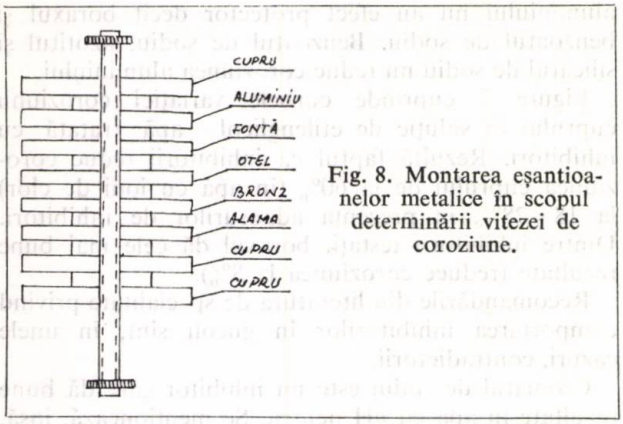


Fig. 8. Montarea eşantioanelor metalice în scopul determinării vitezei de coroziune.

Boraxul şi acidul boric, folosiţi frecvent în soluţii de etilenglicol, se consideră că au tendinţa de a hidroliza, conform reacţiilor [31]:

$$Na_2B_4O_7 + 3H_2O \rightleftarrows 2NaBO_2 + 2H_3BO_3$$

$$2NaBO_2 + Fe^{++} + 2H_2O \rightleftarrows Fe(BO_2)_2 + 2NaOH + 2H^+$$

$$Fe(BO_2)_2 + 4H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_3BO_3$$

Acidul boric rezultat reacţionează din nou cu ionii Fe^{++}. Piesele din oţel se acoperă cu un depozit negru, iar soluţia de etilenglicol — apă conţine ioni de fier bivalent.

Silicaţii sînt consideraţi inhibitori cu slabă acţiune [30] şi se recomandă să fie folosiţi în amestec cu alţi inhibitori.

Sărurile benzotiazolului sînt utilizate pentru protejarea cuprului şi aliajelor pe bază de cupru. Există obiecţii şi în privinţa acestor produse [7], afirmîndu-se că formează precipitat în soluţii de etilenglicol — apă.

Trebuie remarcat faptul că literatura de specialitate nu indică inhibitori de coroziune specifici zincului.

Partea experimentală

Metoda de lucru

Metoda de lucru menţionată în standarde pentru stabilirea vitezei de coroziune în soluţii de polietilen — glicoli — alcooli etoxilaţi este o metodă gravimetrică, care se bazează pe determinarea pierderii în greutate a unor eşantioane confecţionate din aliajele luate în studiu, după o perioadă de imersie în aceste soluţii.

Metoda gravimetrică clasică constă din următoarele operaţii: eşantioanele metalice se curăţă prin şlefuire de eventualele straturi de oxizi, se decapează (în soluţii de decapare specifice fiecărui material), se degresează în benzen, se usucă în acetonă, se menţin în exicator (pe $CaCl_2$ sic.) timp de 24 ore, se cîntăresc, G_1, şi li se stabileşte exact suprafaţa. Se introduc în mediul corosiv şi se menţin minimum 120 ore. După ce se scot eşantioanele din lichid, se îndepărtează produsele de coroziune, se usucă în acetonă, se menţin 24 ore în exicator şi se recîntăresc, G_2. Pierderea în greutate, ΔG, se raportează la timpul de imersie, t, şi la suprafaţa eşantionului respectiv, S, şi se obţine viteza de coroziune, V, conform formulei:

$$V = \frac{\Delta G}{t \cdot S} \text{ mg/cm}^2 \cdot$$

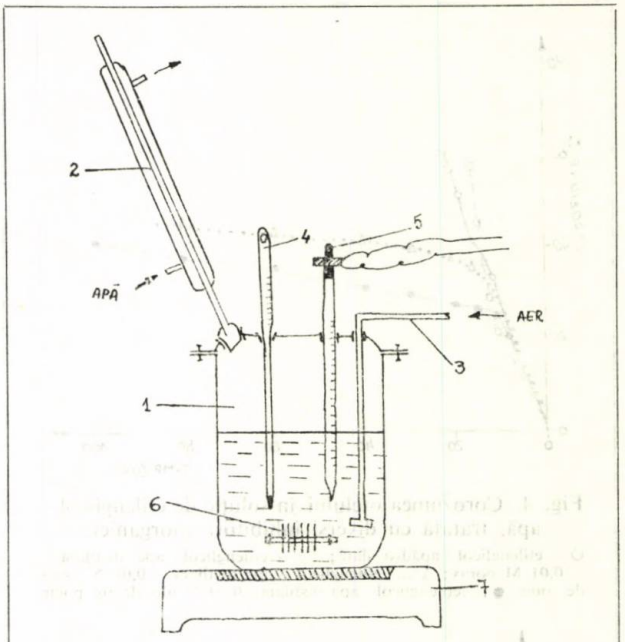


Fig. 9. Schema instalaţiei pentru determinarea comportării la oxidare a unor eşantioane metalice, în soluţii de polietilenglicol — alcooli etoxilaţi:
1 — balon cu patru gîturi; *2* — refrigerent; *3* — introducere aer; *4* — termometru de control; *5* — termometru de contact; *6* — eşantioane metalice; *7* — plită electrică.

În cazul stabilirii comportării aliajelor în medii de polietilenglicol — alcooli etoxilaţi, pe baza acestei metode, sînt indicate două serii de determinări [36]:

— comportarea la coroziune a aliajelor;

— comportarea la oxidare a aliajelor în soluţii de polietilenglicol — alcooli etoxilaţi.

Eşantioanele se asamblează pe o tijă metalică (alamă), într-o anumită ordine, aşa cum se arată în figura 8.

Ansamblul de eşantioane metalice se introduce în soluţiile de polietilenglicol — alcooli etoxilaţi, unde se menţin 120 ore la temperatura de 100°C.

Paralel cu stabilirea comportării la proba de coroziune s-a realizat stabilirea comportării aliajelor la proba de oxidare.

Testarea la oxidare constă din următoarele etape: eşantioanele metalice se pregătesc în modul arătat anterior, se asamblează în ordinea menţionată la proba de coroziune şi se introduc într-un balon de 800 ml, cu patru gîturi (fig. 9), în mediu de polietilenglicol — alcooli etoxilaţi.

Lichidul din balon este încălzit sub refluxare la temperatura de 120°C şi termostatat. În timpul determinării (120 ore) se barbotează aer cu debitul de 10 ± 1 l/min.

După ce se scot din balon, eşantioanele se curăţă de produsele de coroziune, se usucă în acetonă, se menţin în exicator 24 ore şi se recîntăresc.

Compoziţia materialelor luate în lucru

În tabelul 1 se prezintă compoziţia aliajelor din care s-au confecţionat eşantioanele asupra cărora s-au efectuat determinările de laborator.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ALIAJELOR TESTATE

Material	Elemente de aliere					
	C	Si	Mn	P	S	Fe
F. C. 20	3,65	2,20	0,67	0,15	0,10	rest
OLC-25	0,32	0,21	0,25	—	—	rest

Material	Elemente de aliere								
	Cu	Si	Mn	Sn	Fe	Al	Mg	Pb	Zr
Cupru	99,90	—	—	—	—	—	—	—	—
AT Si_5 Cu_5	5,15	5,09	urme	—	0,30	rest	0,47	—	—
Bz6 ZnT	84,26	—	—	5,69	—	—	—	3,79	rest
Am 58	57,88	—	—	—	—	—	—	0,56	rest

Tabelul 2

INHIBITORII DE COROZIUNE TESTAȚI

Nr. crt.	Inhibitorii testați	
	Denumirea	Metalele asupra cărora acționează inhibitorul
1	Trietanolamină	Inhibitor general
2	Trietanolamină ortofosfat	Inhibitor general
3	Morfolină	Oțel, aluminiu, cupru
4	Mercaptobenzotiazol	Cupru și aliaje
5	Dimetilneopentanol-amină I	Inhibitor general
6	Dimetilneopentan-amină II	Inhibitor general
7	Dimetilneopentan-diamină	Inhibitor general
8	Ciclohexilamină	Inhibitor general
9	Benzoat de sodiu	Oțel, fontă
10	Azotit de sodiu	Aluminiu, oțel
11	Borax	Aluminiu, oțel

Inhibitorii de coroziune luați în studiu

În ceea ce privește inhibitorii de coroziune testați, informațiile din literatura de specialitate au permis o selecție a substanțelor considerate inhibitori de coroziune în mediu de polietilenglicol — alcooli etoxilați, luîndu-se drept criterii de selecție observațiile negative sau pozitive asupra eficienței acestora, precum și posibilitățile de procurare. În tabelul 2 se enumeră substanțele care au fost supuse testării în laborator. Aceste substanțe fac parte din două grupe distincte: substanțe anorganice; amine (liniare și ciclice).

Rezultatele obținute prin testări la probele de coroziune și oxidare sînt prezentate sub formă de tabele.

Rezultate și discuții

În tabelul 3 sînt date rezultatele obținute la proba de coroziune în amestecul polietilenglicol — alcooli etoxilați, tratat cu diverși inhibitori. Din datele

Tabelul 3

COMPORTAREA LA PROBA DE COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE ÎN AMESTECUL POLIETILENGLICOL-ALCOOLI ETOXILAȚI, TRATAT CU DIVERȘI INHIBITORI DE COROZIUNE

Inhibitor	Viteza de coroziune, mg/cm²						Observații
	Cu	Am	Bz	Al	F.C.	oțel	
Neopentandiamină,	0,219	0,117	0,11	0	0	0,035	Lichid maro limpede, depuneri pe probele de F.C.
Neopentamină I,	0,011	0,023	0,025	0	0,085	0,085	Lichid gablen-închis, fără depuneri
Neopentamină, II	0,06	0,045	0,037	0	0,052	0,024	Lichid maro-deschis, fără depuneri
Benzoat de sodiu	0,033	0,154	0,10	0,24	0,30	0,245	Lichid maro-deschis, puține depuneri. Benzoatul dizolvat incomplet
Morfolină	0,065	0,022	0,022	0	0,059	0,176	Lichid maro, fără depuneri.
Mercaptobenzotiazol	0,035	0,035	0,049	0	0,569	0,384	Lichid brun-roșcat, depuneri albe
Ciclohexilamină	0,055	0,036	0,034	0	0	0	Lichid brun-roșcat, fără depuneri
Ciclohexilamină	0,180	0,178	0,123	0,01	0,048	0,038	Lichid brun, fără depuneri

Cu — cupru; Am — alamă; Bz — bronz; Al — aluminiu; F.C. — fontă cenușie

Tabelul 4

COMPORTAREA LA PROBA DE COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE ÎN AMESTECUL POLIETILENGLICOL — ALCOOLI ETOXILAȚI, TRATAT CU DIVERSE AMESTECURI DE INHIBITORI

Amestecul de inhibitori,	Viteza de coroziune, mg/cm²						Observații
	Cu	Am	Bz	Al	F.C.	oțel	
Ciclohexilamină mercaptobenzotiazol	0,147	0,173	0,217	0,011	0,072	0,034	Lichid brun-închis, depuneri abundente
Ciclohexilamină mercaptobenzotiazol	0,142	0,138	0,119	0,012	0,024	0	Lichid brun-închis, puține depuneri.
$NaNO_2$ trietanolamină mercaptobenzotiazol	0,450	0,323	0,203	0	0	0	Lichid brun, depuneri abundente, mai ales pe Al, F.C. și oțel
Trietanolamină + mercaptobenzotiazol	0	0,033	0,072	0,022	0,111	0,483	Lichid galben-închis, depuneri.

Cu — cupru; Am — alamă; Bz — bronz; Al — aluminiu; F.C. — fontă cenușie

Tabelul 5

COMPORTAREA LA PROBA DE OXIDARE A UNOR MATERIALE METALICE ÎN AMESTECUL POLIETILENGLICOL — ALCOOL ETOXILAT TRATAT CU DIVERȘI INHIBITORI DE COROZIUNE

Inhibitor,	Viteza de coroziune, mg/cm²						Observații
	Cu	Am	Bz	Al	F.C.	oțel	
Neopentandiamina	1,802	2,643	3,069	0,22	0,107	0,187	Lichid maro-închis, fără depuneri
Neopentamina I	0,198	0,453	0,41	0,023	0,062	0,025	Lichid brun-roșcat. Depuneri pe probe și pe pereții balonului
Neopentamina II	1,53	2,33	2,15	0,012	0,080	0,023	Lichid maro-închis, fără depuneri
Morfolină	0,285	0,21	0,238	0	0,210	0,257	Lichid maro, precipitat abundent pe balon.
Ciclohexilamină	0,599	0,206	0,254	0	0,046	0,058	Lichid maro-închis, fără depuneri
Ciclohexilamină	0,340	0,260	0,330	0	0	0	Lichid brun-roșcat, fără precipitat.

Cu — cupru; Am — alamă; Bz — bronz; Al — aluminiu; F.C. — fontă cenușie.

tabelului reiese că în prezența neopentandiaminei, aluminiul și fonta nu se corodează, oțelul se corodează foarte puțin (0,035 mg/cm²), iar aliajele pe bază de cupru au, de asemenea, o comportare bună (0,115—0,209 mg/cm²), dar pe probele de fontă s-au semnalat depuneri. În prezența neopentaminelor (neopentamină I, neopentamină II) scade viteza de coroziune a aliajelor de cupru, fără să apară depuneri pe eșantioanele metalice sau precipitat în lichid. În cazul benzoatului de sodiu, viteza de coroziune a aliajelor de cupru rămîne la valori scăzute (0,033—0,159 mg/cm²), dar vitezele de coroziune ale aluminiului (0,24 mg/cm²) și ale aliajelor pe bază de fier (0,25—0,30 mg/cm²) sînt ridicate, semnalîndu-se și urme de precipitat în vasul de experimentare. Morfolina asigură viteze de coroziune relativ scăzute pentru toate aliajele (0—0,176 mg/cm²) și nu apare precipitat în timpul determinării. Mercaptobenzotiazolul, substanță recomandată ca inhibitor de coroziune pentru aliajele pe bază de cupru, asigură acestora viteze de coroziune scăzute (0,032—0,049 mg/cm²), dar oțelul și fonta se corodează cu viteze ce depășesc limitele admise (0,384—0,569 mg/cm²), semnalîndu-se și apariția unui precipitat alb. Ciclohexilamina, într-o concentrație de 2,5 mg/l, asigură protecția totală a aluminiului, oțelului și fontei și viteze de coroziune scăzute pentru cupru, bronz și alamă. În timpul determinării, amestecul de polietilenglicol—alcooli etoxilați a devenit brun, fără să apară precipitat.

Au fost supuse probei de coroziune și amestecuri de inhibitori organici sau anorganici, rezultatele fiind date în tabelul 4. Amestecurile de inhibitori s-au conceput astfel încît să se introducă în amestecul de polietilenglicol și alcooli etoxilați un inhibitor sau doi pentru protecția aliajelor de fier și un inhibitor pentru protecția aliajelor pe bază de cupru.

Analizînd datele din tabelul 4 se poate constata că substanțele introduse în polietilenglicol—alcooli etoxilați își îndeplinesc funcția de inhibitori de coroziune, vitezele de coroziune ale aliajelor rămînînd sub limi-

tele admise. Aminele și azotitul de sodiu acționează asupra aliajelor fierului, iar mercaptobenzotiazolul acționează asupra aliajelor cuprului, creșterea concentrației acestor inhibitori scăzînd vitezele de coroziune. Astfel, cînd amestecul conține mercaptobenztiazol în concentrație de 1 mg/l, cuprul nu se corodează, alama se corodează cu o viteză de 0,033 mg/cm^2, iar bronzul, cu viteza de 0,072 mg/cm^2. În prezența azotitului de sodiu (1 mg/l) și a trietanolaminei (1 mg/l), aluminiul, oțelul și fonta au viteza de coroziune zero.

Toate aceste amestecuri, însă, au dezavantajul că determină apariția unui precipitat abundent în timpul testării.

La proba de oxidare s-au supus numai acele substanțe care, acționînd ca inhibitori de coroziune, nu prezintă dezavantajele amintite anterior. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 5.

Datele din tabel arată că, în aceste condiții, neopentandiamina nu protejează aliajele de cupru, care au viteze de coroziune de 1,080—3,060 mg/cm^2, protejînd, însă, aliajele de fier, care au viteze de coroziune de 0,10—0,18 mg/cm^2, fără să se formeze precipitat. Pentanolamina I asigură o bună protecție tuturor aliajelor pe bază de fier (preferențial), dar se produce precipitat, care se depune pe pereții vasului de lucru și pe eșantioane.

Neopentanamina II protejează numai aliajele de fier și nu formează precipitat. Morfolina menține vitezele de coroziune ale tuturor aliajelor sub limita admisă, dar formează precipitat abundent. Ciclohexilamina menține viteze de coroziune scăzute pentru toate aliajele de cupru (0,26—0,34 mg/cm^2) și protejează total aluminiul și aliajele de fier, fără să formeze precipitat, schimbînd doar culoarea amestecului pînă la brun-roșcat.

Concluzii

Lucrările experimentale efectuate au avut ca scop stabilirea unui inhibitor de coroziune pentru amestecul polietilenglicol-alcooli etoxilați. Rezultatele obținute duc la următoarele concluzii:

— Substanțele anorganice testate ca inhibitori de coroziune în amestecul menționat nu sînt recomandabile, cu toate că asigură o bună protecție împotriva coroziunii metalelor, în majoritatea lor separă o cantitate mare de precipitat, care se depune pe probele metalice.

— Dintre substanțele organice testate ca inhibitori de coroziune în amestecul menționat, cele mai bune rezultate s-au obținut folosind ciclohexilamina (1 mg/l). Această substanță scade viteza de coroziune (0,020 mg/cm^2) a tuturor aliajelor asupra cărora s-au efectuat determinările, fără a forma precipitat.

Bibliografie

1. LLOYDAND, W. C., -Ing. Eng. Chem., **46**, nr. 11, 1954, p. 2407
2. KORPICS, C. J., Anti-corrosion, **3**, 1974, p. 11.
3. NATHAN, C. C., Corrosion Inhibitors, Inc. Philadephia, NACE, 1977, p. 173.
4. CESSNA, J. C., Corrosion, **15**, nr. 11, 1959, p. 607t.
5. CATLAN, D., Corrosion, **5**, nr. 8, 1953, p. 284.
6. DRAGULESCU, C., Corr. Trait. Prot., **19**, nr. 2, 1971, p. 60.
7. DEMPSTER, N. S., Corrosion, **15**, nr. 8, 1959, p. 395t.
8. BIANCONI, F., Trait. Prot. Finition, **17**, nr. 7, 1969, p. 366.
9. BERTHELOT, J. P., Brevet R.F.G., 2456852, 1975.
10. FARBWERKE HOECHST Akt., Brevet R.F.G., 1048440, 1959.
11. DOELLING, L., Brevet S.U.A., 2803605, 1957.
12. HARFORD, E. F., Brevet S.U.A., 2777821, 1957.
13. CHEMISCHE WERKE Hüls Akt., Brevet R.F.G., 1045173, 1958.
14. CUTLIP, R. C., Brevet S.U.A., 2937145, 1960.
15. BERGBAU, K. V., Brevet R.F.G., 1035300, 1958.
16. BRUNEL, H., Brevet Franța, 1298915, 1962.
17. TERUYUKI, SOTO, Brevet R.F.G., 2724193, 1977.
18. COFFMAN, R. L., Brevet R.F.G., 2253889, 1973.
19. RYOKICHI, M., Brevet Japonia, 1968.
20. NAOTO, O., Brevet Japonia, 7372046, 1973.
21. BARKER, R., Brevet S.U.A., 2692860, 1954.
22. KENDALL, J. D., Brevet Anglia, 811675, 1959.
23. HULS, C. W., Brevet R.F.G., 926927, 1955.
24. FISER, W. D., Brevet S.U.A., 2886531, 1959.
25. * * * Brevet Franța, 1171186, 1959.
26. DOW, B. E., Brevet R.F.G., 2288142, 1976.
27. HIROYOSHI, H., Brevet Japonia, 7714588, 1977.
28. SCHWEN, R., Brevet R.F.G., 2260701, 1972.
29. TOSHIO, FUJITA, Brevet Japonia, 7430626, 1974.
30. HEISIG, T. C., Brevet S.U.A., 2693541, 1954.
31. NENIȚESCU, C. D., Chimie generală. Ed. tehnică, 1979, p. 798.
32. BARKET, R. C., Brevet S.U.A., 2817636, 1957.
33. CLARK, Y. M., Brevet S.U.A., 2751355, 1956.
34. * * * Brevet Franța, 1183253, 1959.
35. FRIEDRICH, H., Brevet S.U.A., 2916457. 1959.
36. * * * Caracteristicile lichidelor de frînă. STAS 4059/80 (înlocuiește STAS 1959/67).

Intrat în redacție: 26.IV.1980

recenzie

DINO MAVERI: Giacomo Fauser ed il suo originale contributo alla Scienza ad alla moderna Chimica Industriale. **Giacomo Fauser și aportul său original la știința și la industria chimică modernă.** Editura Ipotesi Rapello 1981, 69 pag. (cota biblioteca OID: 262/G)

Autorul, elev și colaborator al marelui tehnician, el însuși specialist consacrat în industria îngrășămintelor cu azot, prezintă într-un volum omagial, cu ocazia celei de-a zecea comemorări a morții omului de știință de renume mondial Giacomo Fauser, viața și activitatea tehnică și științifică a acestuia.

Se prezintă detaliat fazele dezvoltării concernului Montecatini, ale tehnologiilor brevetate „Fauser-Montecatini" și ale volumelor de producție pe plan mondial realizate prin aceste tehnologii, subliniind contribuția adusă de Giacomo Fauser la această dezvoltare și la perfecționarea acestor tehnologii. Se tratează de asemenea toate activitățile adiacente ale cunoscutului om de știință și se publică listele exhaustive ale publicațiilor și ale brevetelor.

Volumul prezintă interes pentru un cerc larg de cititori în special din industria azotului. Dx.

VIANOR SENCEANU

Un algoritm îmbunătățit pentru elaborarea statistică a normelor de muncă în activitățile de inginerie tehnologică și de proiectare

Ç.Z. 66.658.516

Articolul prezintă unele perfecționări aduse algoritmului „metodei statistice a simbolurilor", utilizată în elaborarea normelor de muncă pentru activitatea de inginerie tehnologică și de proiectare din industria chimică. Pe parcursul a peste 6 ani de folosire practică a metodei s-au încercat și s-au reținut în parte completările și modificările cele mai adecvate structurii procesului de muncă al acestei activități, ca, de exemplu: găsirea unui criteriu sintetic de selecționare a eșantionului statistic de lucrări de bază, schimbarea relației factoriale dintre criteriile cantitative de diferențierea lucrărilor în relație adițională etc.

Some improvements concerning the algoritm of the "statistical method of the symbols", used in the elaboration of the planned work rates for technological and designing activities from chemical industry, are presented in this article. During over 6 years of practice, some amendaments was tried and the most adequate to the work process structure of this activities are kept, such as: the finding of a syntetical criterion for the statistical basic work's pattern, the changing of the factorial relation between the work's stratification quantitative criteria into an additional relation etc.

Статья представляет некоторые усовершенствования альгорифма „статистического метода символов", применяемого при разработке трудовых норм в области технологической инженерии и проектирования в химической промышленности. В течении 6 лет практического применения этого метода проверялись и освоились наиболее подходящие для структуры трудового процесса этой деятельности дополнения и модификации как например: установление синтетического критерия выбора статистического образца основных работ, изменение факториального соотношения между количественными критериями дифференцирования работ в аддиционном отношении и т.д.

Ingineria tehnologică și proiectarea sînt procese complexe de prelucrare informațională, compuse din secvențe ramificate de subactivități de specialitate: tehnologii, montaje tehnologice, instalații, construcții, analize economice etc. Pe parcursul fiecărei subactivități se adoptă soluții cu motivare tehnică și economică, care determină volumul de muncă al specialităților următoare și implică frecvent revizuirea soluțiilor adoptate de specialitățile anterioare, cu reluarea drumului deja parcurs. Din această cauză, activitățile de inginerie tehnologică și de proiectare se caracterizează, și ca procese iterative, de optimizare treptată, din punct de vedere economic a soluțiilor tehnologice și constructive, din aproape în aproape. Optimizarea soluțiilor poate fi aprofundată pînă la limita încadrării în termenele planificate sau contractate, astfel încît este dificil a se prevedea cu anticipație numărul de iterații ce urmează a fi parcurse [1].

Ec. VIANOR SENCEANU, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

Părțile de specialitate ale documentațiilor tehnico-economice se întocmesc de către colective specializate, pe baza unor teme, primite de la specialitățile premergătoare în schema fluxului informațional programat, completate pe parcurs prin discuții pe marginea calculelor sau desenelor întocmite. La lansarea unei lucrări sînt numiți inginerii (arhitecții, economiștii, proiectanții) ce vor elabora părțile principale ale fiecărei lucrări de specialitate, restul formațiilor de lucru se completează pe parcurs în funcție de complexitate, nivel, continuitate, încărcare, termen etc., din personalul colectivelor implicate. Specializarea colectivelor se accentuează odată cu mărimea organizației de inginerie tehnologică și de proiectare, fenomen legic natural, care jalonează gradul de industrializare a societăților umane [2]. Această structură organizatorică, constituită de-a lungul timpului și adoptată în prezent de cvasi-totalitatea unităților de inginerie tehnologică și de proiectare, duce logic la necesitatea elaborării unor norme de muncă distincte pe subactivi-

tăți de specialitate, utile și operative în practica normării lucrărilor lansate, contrar unor păreri favorabile unor norme mai globale, pe obiecte funcționale, cu atît mai mult cu cît actualul sistem de evidență permite fundamentarea normelor pînă la acest nivel analitic.

În industrie și în construcții-montaj, elaborarea unei norme pe produs sau pe obiectiv se fundamentează științific prin însumarea unor timpi stabiliți în normative analitice pe meserii, pe operații, pe faze și chiar pe mînuiri, acolo unde este posibil. Asemenea operații de rutină, repetabile, există și în componența subactivităților specifice ingineriei tehnologice și proiectării (desenare, unele calcule tehnice și economice etc.), operații normabile prin metode clasice (cronometrare, fotografiere etc.), dar, spre deosebire de activitățile din sfera producției materiale, în ingineria tehnologică și în proiectare nu se dispune anticipat de un „proiect" al documentației de întocmit și, ca urmare, nu se pot cunoaște dinainte cantitățile de efectuat ale unor asemenea operații. În această situație, la calculul acordului global, care implică în exclusivitate antenormarea, metodele curente de normare a muncii devin inoperante, astfel încît singura alternativă rămîne utilizarea metodelor statistice [3].

Revoluția industrială schimbă continuu tehnologiile și creează mereu funcțiuni noi sau regrupări de funcțiuni amplificate ori diminuate. Datorită perimării rapide, mai ales în industria chimică, a tehnologiilor de fabricație, precum și a necesității impuse de progresul tehnic, de introducere continuă de tehnologii noi, mai eficiente, nerepetabilitatea în ingineria tehnologică și în proiectare devine o caracteristică intrinsecă, justificînd însăși existența acestor activități; la repetarea unei lucrări fiind necesare doar operații de adaptare locală și de reeditare. Pentru elaborarea unor norme de muncă în ingineria tehnologică și în proiectare, care să nu constituie frîne a progresului economic, ci să fie într-adevăr stimulative se impune disecarea analitică a rezultatelor anterioare înregistrate statistic, după un număr suficient de criterii cantitative și calitative, în elemente repetabile individual, număr corespunzător gradului ridicat de complexitate a acestor activități, prin recombinarea cărora să se poată cuprinde o cît mai mare diversitate previzibilă de situații posibile. Tendințele de reducere a numărului de criterii determinante a volumului de muncă în activitățile de inginerie tehnologică și de proiectare, în scopul exclusiv al facilitării muncii de elaborare și verificare a normelor, duc evident la aproximări cu abateri grave de la volumul realmente necesar, creînd tipuri de lucrări avantajoase și dezavantajoase, încărcări neechilibrate în timp și între formații, grade de încordare a muncii diferențiate, adică tocmai la rezultate contrare însăși scopului urmărit de acțiunea de extindere a muncii în acord pe bază de norme de muncă. De altfel, în ultimul timp chiar statisticienii și matematicienii atrag atenția asupra tendințelor nerealiste ale aritmomorfizării simpliste și schematice ale fenomenelor complexe, cum sînt cele biologice sau cele sociale și asupra prudenței necesare în tragerea concluziilor în astfel de cazuri [2].

La elaborarea normelor de muncă pentru activitățile de inginerie tehnologică și de proiectare, unificate pe Ministerul Industriei Chimice, s-a utilizat, ca urmare a unui instructaj organizat de Ministerul Muncii în iulie 1975, metoda de corelare statistică și de tabelare simbolică, denumită de autorul său, ing. Ed. Bolesch „metoda simbolurilor".

Atît formula normativă de bază, cît și toleranțele prezentării tabelare, adoptate de autorul metodei „simbolurilor" asigurau gradul cel mai adecvat de reflectare a activităților de inginerie tehnologică și de proiectare, întîlnit în practica elaborării normelor pentru aceste activități, dar, ca orice legitate exprimată matematic, ce încearcă să oglindească complexitatea unor fenomene economice și această metodă are o valabilitate de tip probabilistico-statistică și nu strict deterministă. Existența unor cazuri marginale oglindite deformat de metoda simbolurilor, a generat la unii factori implicați în elaborarea sau avizarea normelor o atitudine reticentă față de această metodă, în pofida gradului său avansat de realism. În industria chimică însă, singura care a aplicat consecvent metoda, s-a încercat treptat și s-a reușit în mare măsură să se aducă îmbunătățiri metodei, astfel încît în prezent gradul său de fidelitate să fie augmentat și să se distanțeze și mai mult din punct de vedere calitativ de celelalte metode statistice cunoscute. O dovadă a acestui fapt este și adoptarea, în ultimul timp, a metodei și de alte ramuri ale economiei sau chiar de către activitatea de cercetare.

În perioada elaborării primelor ediții ale normelor de muncă pe unități fizice, în proiectare și inginerie tehnologică, numărul de lucrări disponibile pentru constituirea unui eșantion statistic suficient de diversificat a fost necorespunzător, pentru unele dintre norme. Din această cauză au fost necesare foarte frecvent intervenții ale specialiștilor pentru completarea și corectarea rezultatelor imprimate de calculator. Ulterior, numărul de lucrări normate acumulate periodic în vederea îmbunătățirii normelor, a crescut în asemenea măsură, încît pentru unele seturi de date s-a depășit capacitatea memoriei operative a calculatorului și s-a pus problema selecționării lucrărilor.

În acest scop, s-au căutat și încercat, atît manual cît și pe calculator, diverse criterii de selecție a lucrărilor, reușindu-se în prezent sintetizarea celor mai adecvate, într-o formulă matematică programabilă, și anume:

Se elimină succesiv din eșantion lucrarea pentru care se obține:

$$\max_{l}\left[\frac{d(l)}{d_x}-\frac{s(l)}{s_x}\right];$$

în care:

$$d(l) = \max_{l} \left| \frac{\lg t(l)}{\lg t_x} - \frac{\sum_i p(i)\, q(i,l)\, /q_x(i) + \sum_j p(j)\, k_x(j,l)\, /k_x(j)}{i_x + j_x} \right|$$

$$d_x = \max_{l} d(l)$$

$$s(l) = \min_{l} \left\{ \min_{l} \frac{|t(l) - t(l')|}{t_x} + \sum_1 p(i) \min_{l''} \frac{|q(i,l) - q(i,l'')|}{q_x(i)} + \right.$$

$$\left. + \sum_j p(j) \left[1 - \frac{l_{vx}(j,k)}{l_x} \right] \right\}$$

pentru $l' > l$ și $l'' > l$

$$s_x = \max_{l} s(l)$$

Cu ajutorul acestei formule se asigură simultan:

— eliminarea acelor lucrări la care timpii înregistrați au fost cei mai deformați din cauze independente de natura criteriilor de diferențiere a lucrărilor, criterii apreciate de specialiști ca determinante realiste ale diferențelor de volum de muncă;

— adaptarea continuă a eșantionului de lucrări la evoluția metodologiei de elaborare a lucrărilor, concretizată prin numeroasele și frecventele perfecționări de detalii aduse multitudinii de acte normative obligatorii, cu caracter tehnic și economic, care guvernează activitățile de inginerie tehnologică și de proiectare;

— uniformizarea distribuției valorilor criteriilor de diferențiere pe întreg domeniul de valori și de variante ale acestora;

— structurarea eșantionului corespunzător ponderilor relative ale diferitelor criterii, apreciate de specialiști ca cele mai realiste.

În ceea ce privește numărul de lucrări, considerat ca suficient, pentru o corelare rațională între valorile sau nivelurile criteriilor de diferențiere și normele de timp, s-a concluzionat după unele tatonări, că se poate calcula cu formula empirică:

$$l_x = 4 \cdot i_x + 2. \sum_j k_x(j).$$

Formula normativă pentru calculul normei de timp a unei lucrări, prezentată de autorul metodei simbolurilor la instructajul inițial, este un produs de exponențiale subunitare și de valori echivalente ale criteriilor de diferențiere cantitativă sau calitativă a lucrărilor [4]:

$$t_n(l) = t_{ny} \prod_i q(i,l)^{e(i)} \prod_j w(j,l).$$

Atribuirea unui caracter exclusiv factorial, multiplicativ, tuturor criteriilor de diferențiere conduce, în practica normării lucrărilor, la rezultate deformate ale volumului de muncă evaluat în raport cu cel necesar, mai ales la lucrările cu volum de muncă extrem: foarte mici și foarte mari. Acest fenomen a provocat unele reticențe asupra metodei atît în colectivele de proiectanți, cît și la unele foruri de avizare.

Pentru atenuarea acestui inconvenient, autorul metodei completează formula cu un termen adițional, publicînd-o sub forma [5]:

$$t_n(l) = p \left[t_{py} \prod_i q(i,l)^{e_p(i)} \prod_j w_p(j,l) \right] +$$

$$+ (1-p) \left[t_{sy} + \sum_i q(i,l)^{e_s(i)} + \sum_j w_s(j,l) \right].$$

Prin aplicarea manuală comparativă a ambelor formule pe un set de date de volum mai redus a rezultat într-adevăr o diminuare a abaterii medii în raport cu timpii de calcul cu circa 1/3 în favoarea celei de-a doua. În schimb elaborarea noului algoritm duce la dublarea numărului de instrucțiuni ale programului pentru calculator (în Fortran).

Urmărind în continuare diminuarea abaterilor rămase, s-a examinat atent caracterul influenței fiecărui criteriu de diferențiere în raport cu celelalte criterii, rezultînd o concluzie clară: criteriile cantitative au un caracter aproape exclusiv adițional, în timp ce criteriile calitative au un caracter aproape exclusiv multiplicativ, în raport cu criteriile adiacente ce concură la determinarea volumului de muncă necesar pentru o anumită lucrare.

Astfel, din 306 criterii cantitative (diferite, analoage sau identice) adoptate într-un număr de 59 de norme de muncă elaborate, doar 47 din cazuri au caracter preponderent factorial. Printre acestea se repetă în 31 de cazuri criteriul: „gradul de reutilizare a altor obiecte (%)". De asemenea din 219 criterii calitative, cuprinse în același set de norme, doar 19 au un caracter preponderent aditiv.

Potrivit acestei structuri relaționale dintre criteriile de diferențiere a lucrărilor, existentă în fapt, s-a elaborat programul de corelare statistică a valorilor și variantelor criteriilor de diferențiere cu timpii de calcul înregistrați, după următoarea formulă normativă:

$$t_n = t_0 + t_{ny} \sum_i \left[f(i)\, q(i,l)^{e(i)} \right] \prod_j w(j,l).$$

Aplicarea acestei formule pe același set de date a condus la o nouă diminuare a abaterii medii cu circa 1/3 în raport cu formula ameliorată a autorului metodei.

Expresiile utilizate în noua formulă normativă se calculează cu relaţiile:

a) exponenţii de atenuare a influenţei creşterii valorilor criteriilor cantitative în raport cu creşterea timpilor de muncă înregistraţi este:

$$e'(i) = \frac{\sum_{l_{jg}} lg\, t\,(l_{jg})/l_{jg} - \sum_{l_{ng}} lg\, t\,(l_{ng})\,/\,l_{ng}}{\sum_{l_{jg}} lg\, q\,(i, l_{jg})/l_{jg} - \sum_{l_{ng}} lg\, q\,(i, l_{ng})/l_{ng}},$$

apartenenţa unei lucrări la mediile logaritmice majoră sau minoră fiind stabilită prin relaţia:

$$lg\, q\,(i, l_{jg}) \geqslant lg\, q_{mg}\,(i) = \frac{\sum_{l} lg\, q\,(i, l)}{l_x} > lg\, q\,(i, l_{ng});$$

b) coeficientul de transformare a unităţii de măsură specifice criteriului cantitativ „i" în unităţi de timp este:

$$f'(i) = \frac{\sum_{l_j} t\,(l_j)/l_j - \sum_{l_n} t\,(l_n)/l_n}{\sum_{l_j} q\,(i, l_j)^{e'(i)}/l_j - \sum_{l_n} q\,(i, l_n)^{e'(i)}/l_n},$$

apartenenţa unei lucrări la mediile majoră sau minoră (nelogaritmice), determinîndu-se cu relaţia:

$$q\,(i, l_j) \geqslant q_m\,(i) = \frac{\sum_{l} q\,(i, l)}{l_x} > q\,(i, l_n);$$

c) valoarea echivalentă atribuită variantei „k" a criteriului de diferenţiere calitativă a lucrărilor „j", în care este încadrată lucrarea „l" este:

$$w'(j, l) = w'_v(j, k) = \frac{t_v(j, k)}{t_{vy}(j)},$$

timpul mediu înregistrat pe lucrările încadrate în varianta „k" a criteriului calitativ „j", fiind calculat prin relaţia:

$$t_v(j, k) = \frac{\sum_{l_v(j,k)} t\,[l_v(j, k)]}{l_{vx}(j, k)}.$$

Valorile calculate reprezintă corelarea independentă a fiecărui criteriu de diferenţiere a lucrărilor cu timpii de calcul. Pentru corelarea influenţei întregului ansamblu al criteriilor este necesară corectarea acestor valori, urmărind menţinerea rezultatelor între limitele domeniului de timp înregistrat statistic, operaţiune care se poate obţine cu ajutorul unor relaţii de forma următoare:

a) pentru păstrarea ecartului dintre logaritmii valorilor extreme ale timpului de calcul:

$$e(i) = e'(i) \cdot \frac{lg\,(t_x/t_y)}{\sum_i lg\,[q_x(i)/q_y(i)]^{e'(i)}};$$

b) pentru păstrarea ecartului între valorile extreme (nelogaritmice) ale timpului de calcul:

$$f(i) = f'(i) \cdot \frac{t_x - t_y}{\sum_i \left\{ f'(i) \left[q_x(i)^{e'(i)} \prod_j w_x'(j) - q_y(i)^{e'(i)} \right] \right\}};$$

c) pentru păstrarea raportului dintre valorile extreme ale timpului de calcul:

$$w_v(j, k) = w'_v(j, k) \cdot \left\{ \frac{\frac{t_x}{t_y} \sum_i [f(i)\, q_y(i)^{e'(i)}]}{\sum_i [f(i)\, q_x(i)^{e'(i)}] \prod_j w'_x(j)} \right\}^{\frac{1}{j_x}} \times \frac{\lg w'_v(j, k)}{\lg w'_x(j, k)};$$

d) timpul normat minim:

$$t_{ny} = \sum_i [f(i)\, q_y(i)^{e'(i)}];$$

e) timpul de bază, constant pentru orice lucrare, rezultă ca diferenţă a timpului total înregistrat pe întreg eşantionul de lucrări faţă de timpul total normat pe acelaşi eşantion:

$$t_b = \frac{\sum_l \left\{ t(l) - t_{ny} \sum_i [f(i)\, q(i, l)^{e'(i)}] \prod_j w(j, l) \right\}}{l_x}.$$

Rezolvarea problemei criteriilor ce fac excepţie de la regula menţionată se face, fie prin schimbarea caracteristicii cantitative / calitative a criteriului, fie prin includerea în criterii apropiate ca tip de influenţă. În ceea ce priveşte criteriul cantitativ: „gradul de reutilizare a altor proiecte (%)", singurul cu exponent negativ întîlnit pînă în prezent, acesta avînd şi o valabilitate generală din ce în ce mai crescută în actuala legislaţie, pentru orice activitate de proiectare sau de inginerie tehnologică, a fost scos din structura normelor pe subactivităţi şi se aplică oricărei norme din cuprinsul volumului aprobat după formula:

$$k_r = 1 - 0{,}8\,\frac{g_r}{100},$$

sau în forma tabelară avizată de Institutul central de cercetare, proiectare şi directivare în construcţii.

g_r (%) =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
k_r =	1	0,92	0,84	0,76	0,68	0,60	0,52	0,44	0,36	0,28	0,20

Adoptarea noii formule normative implică însă schimbarea formei de prezentare a normei de timp, deoarece apar două categorii distincte de simboluri, una pentru grupul criteriilor cantitative adiţionale, iar cealaltă pentru grupul criteriilor calitative factoriale. Tabelul normei de timp din cuprinsul normei de muncă nu va mai conţine doar două coloane, ci devine o matrice cu un număr de coloane şi un număr de linii corespunzătoare sumelor simbolurilor criteriilor cantitative şi respectiv calitative de diferenţiere a lucrărilor.

Redactarea normei într-o formă uşor de multiplicat şi operativă pentru utilizatori, se face pe formate A_4, cuprinzînd trei tipuri de tabele:

a) tabelele criteriilor cantitative cuprind cîte trei coloane: valoarea minimă a intervalului — $v_y(i.m)$ —, valoarea maximă a intervalului — $v_x(i, m)$ — şi numărul respectiv de simboluri adiţionale — m_q — para-

metri calculați cu relațiile:

$$v_y(i, m) = q_y(i) \cdot (m_q - 0{,}5)^{1/e(i)}$$

$$v_x(i, m) = v_y(i, m_q + 1) - z(i)$$

în care:

$z(i)$ reprezintă ordinul de mărime pînă la care se rotunjesc valorile intervalelor:

$$z(i) = \cdots; 0{,}01;\ 0{,}1;\ 1;\ 10; \cdots.$$

Numărul maxim de simboluri atribuite unui criteriu cantitativ se determină cu relația:

$$m_{qx}(i) = [q_x(i)/q_y(i)]^{r(i)};$$

b) tabelele criteriilor calitative factoriale cuprind, de asemenea, trei coloane: codul (numărul curent) al variantei, denumirea variantei și numărul de simboluri multiplicative corespondente respectivei variante, număr determinat cu relația:

$$m_k(j, k) = \frac{lg\ w_v(j, k)}{lg\ r},$$

în care $r = 10^{1/40} = 1{,}0593\ldots$ este rația adoptată conform nivelului de precizie de 5% admis pentru diferențierea normelor de timp în activitățile de inginerie tehnologică și de proiectare, adoptat după seria de numere normale R40 STAS 283—69. Adoptarea seriei de numere normale s-a făcut în vederea unificării viitoare a tabelelor normelor de timp pentru toate normele elaborate;

c) tabelul normelor de timp este o matrice avînd pe linii și pe coloane valorile crescătoare ale timpilor în funcție de sumele numerelor de simboluri cantitative adiționale și respectiv calitative factoriale, calculate cu relația:

$$t_n(m_s, m_p) = t_b + t_y \cdot m_s \cdot r^{m_p},$$

în care:

$$m_s = i_x, i_x + 1, \cdots, \sum_i m_{qx}(i) \text{ și}$$

$$m_p = 0, 1, \cdots, \sum_j m_{kx}(j, k). .$$

În algoritmul programat pe calculator, utilizat în prezent de ingineria tehnologică, proiectarea, precum și parțial de cercetarea din industria chimică, au fost, sînt sau urmează să fie introduse și alte elemente de adecvare la realitate, dintre care se menționează: imprimarea directă a calculului eficienței economice a normelor noi față de normele existente în vigoare, pe întreg eșantionul statistic de lucrări; lărgirea intervalelor de valori mici concomitent cu îngustarea intervalelor de valori mari, mai potrivite necesităților practice; unificarea tabelului normelor de timp pe toate normele elaborate, astfel încît să se obțină o corespondență stabilă între numărul de simboluri aditive și multiplicative și timpii calculați.

Deoarece spațiul articolului nu permite cuprinderea schemei logice corespunzătoare celor peste o mie de instrucțiuni (în Fortran) a algoritmului descris, se prezintă în figură o schemă-bloc mai condensată, cu explicitarea celor mai semnificative etape.

Toate aceste completări sau modificări ale algoritmului metodei „simbolurilor" au izvorît din confrun-

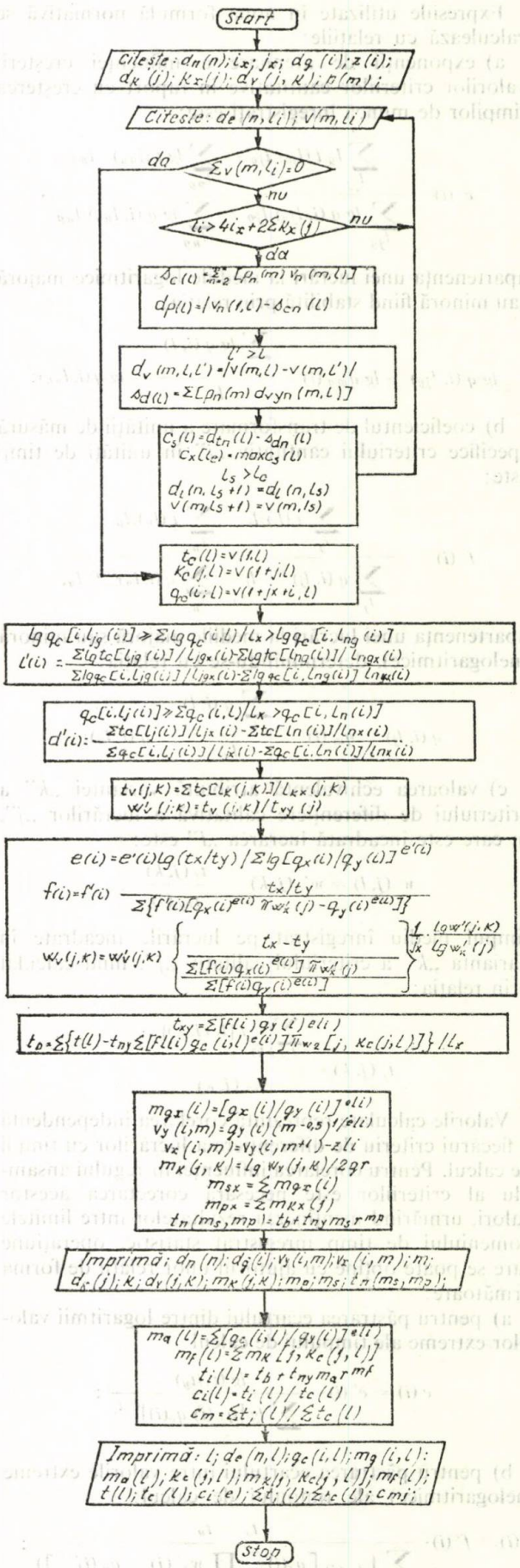


Fig. 1 Schema bloc.

tarea metodei cu realităţile practice ale activităţilor de inginerie tehnologică şi de proiectare din industria chimică pe parcursul unei perioade de aproape 6 ani; în această perioadă au fost încercate şi alternative, care ulterior au fost ameliorate sau înlocuite şi se consideră că această acţiune de perfecţionare a metodei va fi continuată şi în viitor.

Subliniem în special că, formalizarea caracterului aditiv al valorilor criteriilor cantitative de diferenţiere a lucrărilor deschide posibilitatea unificării normelor pe specialităţi, astfel încît întreaga varietate de lucrări ce se elaborează în cadrul unei formaţii specializate să fie cuprinsă într-un număr cît mai redus de norme. Această acţiune ar reprezenta un pas de apropiere faţă de nivelul de aprofundare analitică existent în producţia materială în domeniul normării muncii şi ar înlătura unele dificultăţi în aplicarea programată pe calculator a metodei drumului critic în activităţile de inginerie tehnologică şi de proiectare.

Rezultatele expuse constituie o bază fundamentată pentru trecerea la un nivel calitativ superior, la o nouă calitate, şi în domeniul activităţii de normare a muncii în ingineria tehnologică şi în proiectare.

Notaţii

Funcţii şi variabile

d — diferenţă;
e — exponent;
f — factor, multiplicator;
g — grad de refolosire (%);
i — criteriu cantitativ de diferenţiere a lucrărilor;
j — criteriu calitativ de diferenţiere a lucrărilor;
k — variantă a unui criteriu calitativ;
l — lucrare;
m — număr de simboluri;
p — pondere;
q — valoare a unui criteriu cantitativ;
s — sumă;
t — timp (în ore-om medii convenţionale de proiectare pe economia naţională);
w — valoare echivalentă atribuită unei variante de criteriu calitativ;
z — rotunjire;
r — raţie;

Indici

b — de bază;
g — logaritmic;
j — medie majoră;
m — medie;
n — medie minoră; normă nouă;
p — produs;
r — refolosire;
s — sumă;
v — variantă de criteriu calitativ;
x — maximă;
y — minimă.

Bibliografie

1. STĂNCIOIU, I., Eficienţa economică a asimilării de utilaje noi. Metode şi exemple de calcul. Colecţia „A.I.E.C.", seria practică. Ed. tehnică Bucureşti, 1974.
2. GEORGESCU-ROEGEN, N., Legea entropiei şi procesul economic. Ed. Politică, Bucureşti, 1976.
3. HIDOŞ, C., ISAC, P., Studiul Muncii. VII. Organizarea şi normarea muncii personalului tehnic, economic, de altă specialitate şi administrativ. Seria Practică. Ed. tehnică. Bucureşti, 1973.
4. BOLESCH, E., Metoda simbolurilor. Instructaj cu personalul din institutele de inginerie tehnologică şi de proiectare din industria chimică; 5—12.7.75 (dactilografiat).
5. BOLESCH, E., Model pentru elaborarea analitică a normelor de timp pe reper şi a manoperei pe produs cu ajutorul calculatorului. Automatică, Management, Calculatoare (Col. A.M.C.), 21 A+B, Ed. tehnică, 1976.

Intrat în redacţie: 18.VIII.1981

Conferinţa naţională de materiale plastice

Chicago, 22—24 iunie 1982

În S.U.A. se fac pregătiri pentru organizarea Expoziţiei şi Conferinţei naţionale de materiale plastice, prima manifestare de acest gen din ţară, care va avea loc la Chicago, între 21 şi 25 iunie 1982. În programul conferinţei, care va completa expoziţia, sînt incluse 12 seminarii de specialitate în cadrul cărora vor fi dezbătute teme de larg interes pentru industriile producătoare şi consumatoare de materiale plastice, şi anume: productivitatea, rapida dezvoltare a tehnologiei CAD/CAM, materiale, pieţe.

Tema intitulată „Noua economie a materialelor plastice" va aduce în centrul atenţiei modalitatea de îmbunătăţire a factorilor de potenţială influenţă asupra costului materialelor plastice prin utilizarea raţională a materiilor prime şi a utilajelor accesibile pe piaţă.

Productivitatea, subiect de o importanţă deosebită pentru toate ramurile industriei materialelor plastice, va fi dezbătută la Conferinţa naţională de materiale plastice în cadrul a două seminarii. Lucrările care vor fi prezentate vor expune posibilitatea de îmbunătăţire a productivităţii prin inovaţii, importanţa automatizării şi rolul electronicii în prelucrarea materialelor plastice.

Seminarul industriei constructoare de automobile, căruia i se atribuie o importanţă deosebită în cadrul Conferinţei naţionale de materiale plastice, va pune anul acesta accentul pe concluzii şi atitudini, mai puţin pe aplicaţii. Reprezentanţii celor mai mari firme producătoare de automobile, ai firmelor furnizoare de răşini şi delegaţi ai presei vor participa la o dezbatere pe tema „Materialele plastice din punctul de vedere al pieţei".

Materialele plastice de volum mare şi termoplastele vor constitui subiectele a două sesiuni ale conferinţei.

Un seminar separat va examina profitul şi potenţialul prelucrării materialelor plastice pentru domeniul medical.

Pe toată perioada conferinţei cei interesaţi vor putea participa la cursul „Introducere în materialele plastice şi în prelucrarea acestora".

Lucrările Conferinţei naţionale de materiale plastice se vor desfăşura în cadrul următoarelor secţiuni: „Îmbunătăţirea productivităţii prin inovaţii"; „Prelucrarea materialelor plastice pentru domeniul medical. Profit şi potenţial"; „CAS-proiectarea cu ajutorul computerului"; „Termoplastele de volum mare"; „CAM-fabricarea cu ajutorul computerului"; „Automobilistică"; „Noua economie a termoplastelor"; „Productivitatea şi automatizarea. Rolul electronicii în prelucrarea materialelor plastice".

VALERIU V. JINESCU

Gruparea critică la pierderea stabilității învelișurilor*

C.Z. 66.02: 539.4

În lucrare se stabilesc relații de calcul pentru determinarea acelei grupări de sarcini (presiune, forță axială, moment încovoietor etc.) care poate produce pierderea stabilității unui înveliș. Pe această bază se stabilește apoi expresia care dă gruparea admisibilă a sarcinilor.

Calculus relations are established to determine the charges grouping (pressure, axial force, bending moment, etc) which can induce the shel buckling. On this basis the expression which gives the admissible grouping of charges is established

В работе устанавливаются расчетные отношения для определения шой группировки нагрузки (давление, осевая сила, изгибающий момент и.т,д.) которая может приводить к потери устойчивости оболочки.
Затем на этой основе определяется выражение которое даёт допустимую группировку нагрузок.

I. Rigiditatea învelișurilor

Funcționarea sigură a utilajului tehnologic din industriile de proces necesită asigurarea, pe durata exploatării, a rezistenței mecanice, a rigidității și a etanșeității.

Prin asigurarea *rigidității* se înțelege:

a) limitarea *deformației maxime*;

b) păstrarea *formei geometrice* inițiale de-a lungul întregii perioade de funcționare a utilajului, piesei etc.

Necesitatea rigidității este impusă de condiții legate de funcționarea corectă și sigură a utilajului pentru intervalul de timp prevăzut. De exemplu, în cazul *a)* limitarea deformației radiale a unui arbore poate fi impusă fie de pericolul uzării lagărului de alunecare (fig. 1, *a*), fie de pericolul uzării accentuate a cutiei de etanșare (fig. 1, *b*); atît deformarea radială, cît și ovalizarea secțiunii tamburului unui agregat cu tambur rotativ cu înzidire interioară termoizolantă trebuie, de asemenea, limitate pentru a se evita distrugerea înzidirii (fig. 1, *c*).

Micșorarea deformației și, în consecință, mărirea rigidității se face astfel:

— la arbore, prin mărirea diametrului, prin micșorarea distanței dintre lagăre la arborele așezat între reazeme, sau prin mărirea distanței dintre reazeme, la arborele în consolă;

— la tamburul rotativ, de preferință, prin mărirea grosimii virolei sau prin mărirea numărului de reazeme.

Problema păstrării formei geometrice inițiale și în timpul funcționării se pune la elementele sau utilajele etc. care sînt solicitate la compresiune. În această categorie de probleme intră flambajul barelor, al țevilor etc. și pierderea stabilității învelișurilor.

Prin *stabilitatea unui înveliș* se înțelege *ansamblul de condiții* care permit menținerea formei sale geometrice

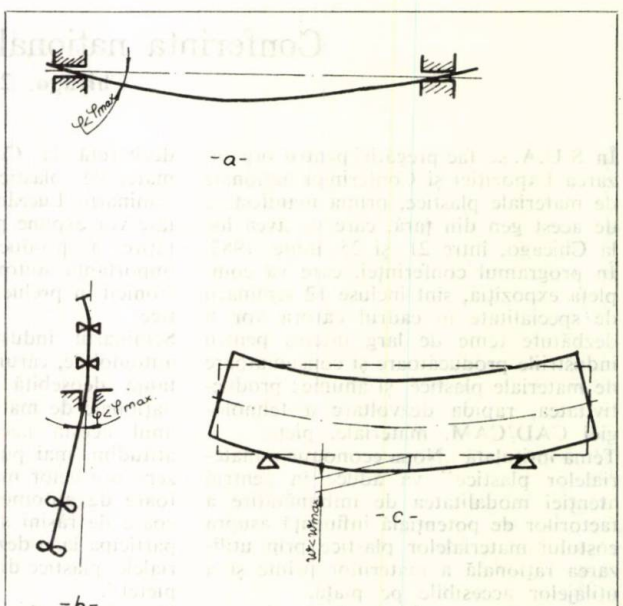


Fig. 1. Cazuri în care rigiditatea poate fi determinantă pentru dimensionare.

* Lucrare prezentată la sesiunea științifică a I.I.T.P.I.C. — filiala Sibiu — 1981.

Conf. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul politehnic—București, Facultatea de mecanică.

inițiale. Asigurarea menținerii formei geometrice a unui înveliș de revoluție se obține prin realizarea rigidității necesare a acestuia. Calculul la stabilitate este, deci, un calcul de rigiditate.

Mărirea rigidității unui înveliș dat se obține prin îngroșarea peretelui sau prin utilizarea unor elemente de rigidizare specifice.

II. Sarcinile critice

Sarcinile care pot provoca pierderea stabilității sînt cele care produc compresiune: presiunea exterioară, forța de compresiune axială, forța transversală, momentul de încovoiere și momentul de torsiune. La învelișurile cu secțiune eliptică, în cazul raportului semiaxelor $\frac{a}{b} > \sqrt{2}$, în zona ecuatorială se manifestă eforturi unitare inelare de compresiune care pot provoca, de asemenea, pierderea stabilității, chiar sub acțiunea *presiunii interioare*.

Pierderea stabilității se poate produce pe toată suprafața învelișului sau local. Cîteva cazuri în care poate avea loc pierderea stabilității sînt ilustrate, pentru învelișul cilindric, în figura 2.

Valoarea sarcinii exterioare care determină singură pierderea stabilității învelișului poartă numele de *sarcină critică* (presiune exterioară critică, $p_{e,\,cr}$; forță axială critică F_{cr}; forță transversală critică Q_{cr}; moment încovoietor critic $M_{i,\,cr}$; moment de torsiune critic, $M_{t,\,cr}$ etc. . .).

Pe baza sarcinilor critice se calculează valorile admisibile ale sarcinilor:

— presiunea exterioară admisibilă: $p_{e,\,a} = \frac{p_{e,\,cr}}{c_{s,\,a}}$;

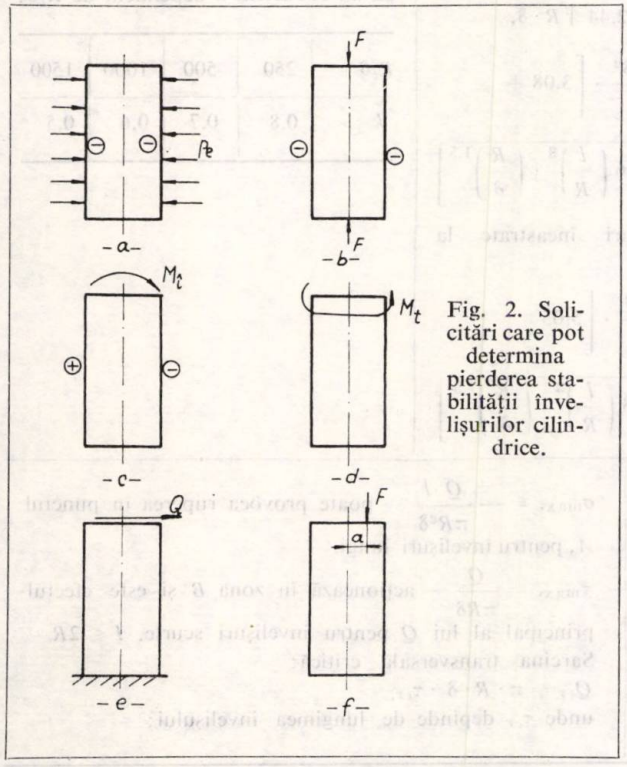


Fig. 2. Solicitări care pot determina pierderea stabilității învelișurilor cilindrice.

— forța axială admisibilă: $F_a = \frac{F_{cr}}{c_{s,\,a}}$;

— forța transversală admisibilă: $Q_a = \frac{Q_{cr}}{c_{s,\,a}}$;

— momentul încovoietor admisibil: $M_{i,\,a} = \frac{M_{i,\,cr}}{c_{s,\,a}}$;

— momentul de torsiune admisibil: $M_{t,\,a} = \frac{M_{t,\,cr}}{c_{s,\,a}}$. (1)

Sarcina efectiv aplicată, acționînd singură (p_e, F, Q, M_i sau M_t) trebuie să fie inferioară sarcinii admisibile, respectiv:

$$p_e \leqslant p_{e,\,a};\ F \leqslant F_a;\ Q \leqslant Q_a;\ M_i \leqslant M_{i,\,a};\ M_t \leqslant M_{t,\,a}. \quad (2)$$

Cîteva din expresiile recomandate în lucrarea [1] pentru sarcinile critice acționînd independent sînt sistematizate în tabelul 1.

Dacă învelișul este supus solicitării de compresiune de un *grup de sarcini*, atunci pierderea stabilității are loc înainte ca fiecare dintre acestea să atingă valoarea critică. În cazul solicitării învelișului cu un grup de sarcini care produc compresiune, se pun următoarele probleme:

— determinarea *grupării critice* a sarcinilor, adică a grupării care produce pierderea stabilității unui înveliș de grosime cunoscută;

— determinarea *grosimii învelișului*, în cazul unei grupări de sarcini efective, cunoscută.

Din punctul de vedere al calculului practic, se impune următoarea relație între gruparea efectivă, gruparea admisibilă și gruparea critică:

$$(p_e;\ F;\ Q;\ M_i;\ M_t) \leqslant (p_e;\ F;\ Q;\ M_i;\ M_t)_a = \frac{(p_e;\ F;\ Q;\ M_i;\ M_t)_{cr}}{c_{s,\,a}}. \quad (3)$$

Rezultă, de aici, importanța și necesitatea determinării grupării critice a sarcinilor care solicită un înveliș.

Rezolvarea problemelor de stabilitate se efectuează în mod obișnuit pe două căi:

— pe baza ecuațiilor de echilibru static al unui element de înveliș;

— prin utilizarea metodelor energetice, cu considerarea principiului tendinței corpurilor din natură către starea corespunzătoare energiei potențiale minime.

În cele ce urmează se determină gruparea critică plecînd de la considerente energetice.

III. Gruparea critică și gruparea admisibilă

1. *Gruparea critică*

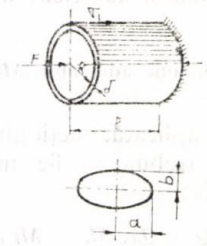
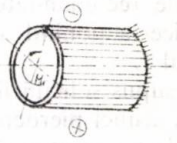
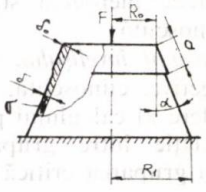
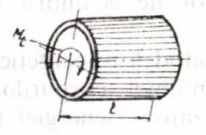
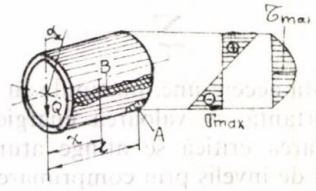
Determinarea grupării critice se face pe baza ideii că în momentul pierderii stabilității suma energiilor purtate de sarcinile care solicită învelișul la compresiune este egală cu energia critică:

$$\sum_j \mathcal{E}_j = \mathcal{E}_{cr}. \quad (4)$$

În această accepțiune, nu tipul sau valoarea sarcinii este importantă, ci valoarea energiei acumulate de înveliș. Starea critică se atinge atunci cînd energia acumulată de înveliș prin comprimare devine egală cu *energia critică*, adică cu energia acumulată în momentul pierderii stabilității.

Tabelul 1

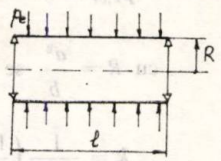
RELAȚII PENTRU SARCINILE CRITICE CARE ACȚIONEAZĂ ASUPRA ÎNVELIȘULUI

Nr. crt.	Schema de încărcare	Relația de calcul pentru sarcina critică	Observații
1		$\sigma_{1,cr} = k \cdot \frac{E \cdot \delta}{R}$; $F_{cr} = 2\pi k E \delta^2$. $k = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{100\delta}{R}\right)^{\frac{3}{8}}$ pt. $l > 2{,}5\sqrt{R\delta}$ și $R/\delta = 100-1500$	Pentru învelișuri cilindrice cu secțiunea eliptică se înlocuiește $R = a^2/b$.
2		$\sigma_{i,cr} = 1{,}25\ \sigma_{1,cr}$	$\sigma_{1,cr}$ — conform punctului 1 din acest tabel.
3		$\sigma_{1,cr} = k \cdot \frac{E \cdot \delta}{R_1} \cdot \cos\alpha$ $F_{cr} = 2\pi k E \cdot \delta^2 \cdot \cos^2\alpha$ Se pune condiția ca: $\sigma_1 = -\frac{F_{cr}}{2\pi R_0 \delta \cdot \cos\alpha} \leqslant \sigma_c$ Dacă $\sigma_1 > \sigma_c$ se îngroașă învelișul la capătul cu raza R_0, pe lungimea: $a = \frac{F_{cr}}{\pi \cdot \delta \cdot \sigma_c \sin 2\alpha} - \frac{R_0}{\sin\alpha}$	— Relațiile sînt valabile pentru $\alpha \leqslant 60°$ — k se determină cu relația de la punctul 1 din tabel în care $R = R_1/\cos\alpha$; — pentru învelișuri imperfecte k se micșorează de două ori.
4		$M_{t,cr} = 2\pi R^2 \delta \tau_{t,cr}$ — pentru învelișuri cu capete simplu rezemate cu $l > 2{,}44\sqrt{R \cdot \delta}$, $\tau_{t,cr} = \frac{E \cdot \delta^2}{l^2} \cdot \left[3{,}08 + \sqrt{3{,}14 + 0{,}556\left(\frac{l}{R}\right)^3 \cdot \left(\frac{R}{\delta}\right)^{1,5}}\right]$ — pentru învelișuri încastrate la capete, $\tau_{t,cr} = \frac{E\delta^2}{l^2} \cdot \left[5{,}05 + \sqrt{9{,}43 + 0{,}668\left(\frac{l}{R}\right)^3 \cdot \left(\frac{R}{\delta}\right)^{1,5}}\right]$	Pentru învelișuri cu imperfecțiuni de formă valorile obținute se multiplică cu un coeficient k dependent de R/δ:
5		$\sigma_{max.} = -\frac{Q \cdot l}{\pi R^2 \delta}$ — poate provoca ruperea în punctul A, pentru învelișuri lungi. $\tau_{max.} = \frac{Q}{\pi R \delta}$ — acționează în zona B și este efectul principal al lui Q pentru învelișuri scurte, $l \leqslant 2R$ Sarcina transversală critică: $Q_{cr} = \pi \cdot R \cdot \delta \cdot \tau_{cr}$, unde τ_{cr} depinde de lungimea învelișului;	

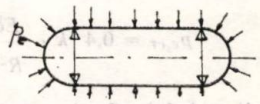
R/δ	250	500	1000	1500
k	0,8	0,7	0,6	0,5

6

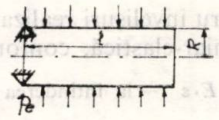
a) presiune laterală



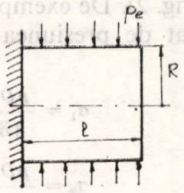
b) presiune multilaterală



c) înveliș rezemat la un capăt



d) înveliș încastrat la un capăt



$$p_{e,cr} = k_p \cdot \frac{E \cdot \delta^{5/2}}{l \cdot R^{3/2}}$$

Coeficientul k_p

Cazul	$l/\sqrt{R \cdot \delta}$					
	2,5	3	4	6	10	> 100
a	1,22	1,16	1,09	1,03	0,985	0,92
b	1,7	1,51	1,32	1,17	1,06	0,92

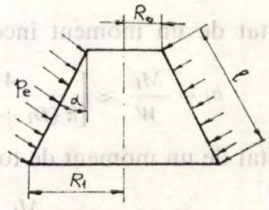
$$p_{e,cr} = 0{,}275 \frac{E\delta^3}{R^3}\left(1 + 1{,}05 \frac{R^2}{l^2}\right)$$

$$p_{e,cr} = 1{,}1 \cdot k_0 \cdot \frac{E\delta}{10^5 \cdot R}$$

Coeficientul k_0

$\frac{L}{R}$	R/δ			
	50	125	250	500
1	181	38,2	16,2	5,72
2	92,2	23,3	8,15	2,86
5	34,6	9,39	3,29	1,14
10	16,6	4,79	1,56	0,587
25	10,2	1,77	0,571	0,272

7



a) $10° \leqslant \alpha \leqslant 70°$

$$p_{e,cr} = k \cdot k_1 \cdot \frac{E \cdot \delta^{5/2}}{L \cdot R_1^{3/2}} \cos^{3/2} \alpha$$

$$k_1 = 3 - 2{,}3 \cdot \frac{R_0}{R_1}$$

k — se calculează pentru $R_m = \dfrac{R_0 + R_1}{2 \cos \alpha}$

din tabelul:

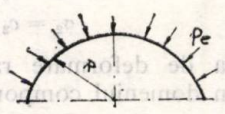
R_m/δ	100	250	500	1 000	1500
k	1,0	0,7	0,6	0,5	0,4

b) $\alpha < 10°$

$$p_{e,cr} = 0{,}92\ k \cdot \frac{E\delta^{5/2}}{l \cdot R_m^{3/2}}$$

8

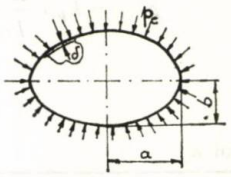
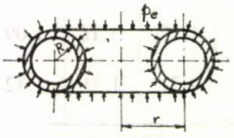
— înveliș sferic



$$p_{e,cr} = k \cdot \frac{E\delta^2}{R^2}$$

$$k = \begin{cases} \dfrac{1}{2{,}36} \cdot \left(\dfrac{100 \cdot \delta}{R}\right)^{3/8}, \text{ pt. } 250 \leqslant \dfrac{R}{\delta} \leqslant 800 \\ 0{,}3, \text{ pt. } \dfrac{R}{\delta} \leqslant 250 \end{cases}$$

Tabelul 1 (continuare)

9	— înveliș elipsoidal 	$p_{e,cr} = k \cdot \frac{E \cdot \delta^2 \cdot b^2}{a^4}$, cu $R = \frac{a^2}{b}$ se calculează: $k = \frac{1}{2{,}36}\left(\frac{100 \cdot \delta}{R}\right)^{\frac{3}{8}}$
10	— înveliș toroidal 	$p_{e,cr} = 0{,}4 \cdot k \cdot \frac{E\delta^{5/2}}{R^2 \cdot \sqrt{r}}$ k — se ia din tabelul aflat la punctul 7, pentru $R_m = R$.

În cazul acțiunii unei singure sarcini, P_j, de compresiune, $\mathcal{E}_{cr} = \mathcal{E}_{cr,j}$. Deoarece nu tipul sarcinii de compresiune are importanță, ci valoarea energiei pe care aceasta o transferă învelișului, relația (4) devine:

$$\sum_j \frac{\mathcal{E}_j}{\mathcal{E}_{cr,j}} = 1. \tag{5}$$

Deoarece o parte din energia totală aplicată se consumă și se regăsește în efectele termice, se notează această energie $\mathcal{E}_{th}$ și relația (5) ia forma:

$$\sum_j \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{cr}}\right)_j = 1 - \frac{\mathcal{E}_{th}}{\mathcal{E}_{cr}}. \tag{6}$$

Valoarea lui $\mathcal{E}_{th}$ depinde de natura materialului învelișului (de coeficientul de compresibilitate, de coeficientul de dilatare termică etc.), de volumul de material supus compresiunii și de condițiile experimentale (de exemplu, de viteza de încărcare a învelișului). Ca urmare, rezultatele experimentale cu învelișuri diferite, din materiale diferite, în condiții experimentale diferite, nu pot fi complet reproductibile.

Deoarece $\mathcal{E}_{th}$ este dificil de calculat, relația (6) se scrie:

$$\sum_j \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{cr}}\right)_j \leqslant 1, \tag{7}$$

în care semnul egal corespunde unei încărcări cu o viteză aproape nulă.

În general, pentru un înveliș solicitat cu sarcini de întindere și de compresiune, deoarece numai acumularea de energie de compresiune provoacă pierderea stabilității, pe cînd energia corespunzătoare întinderii se opune pierderii stabilității, relația (7) se completează prin introducerea semnului efectului acesteia:

$$\sum_j \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{cr}}\right)_j \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) \leqslant 1, \tag{8}$$

în care p_e este presiunea exterioară luată ca sarcină de compresiune, de referință; P_j are semnificația sarcinii generalizate, care poate provoca fie comprimarea, fie întinderea învelișului;

$$\operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) = \begin{cases} +1, \text{ dacă } P_j \text{ produce comprimarea învelișului;} \\ -1, \text{ dacă } P_j \text{ produce întinderea învelișului.} \end{cases}$$

Pentru învelișuri realizate din materiale cu comportare liniar-elastică, conform legii lui Hooke:

$\sigma = E \cdot \varepsilon$ — la întinderea uniaxială;

$\tau = G \cdot \gamma$ — la forfecare simplă;

eforturile unitare provocate în înveliș de acțiunea unei sarcini exterioare sînt direct proporționale cu sarcina (fig. 2). De exemplu, pentru un înveliș cilindric,

— solicitat de presiunea p;

$$\sigma_1 = \frac{pD}{4\delta} = \left(\frac{D}{4\delta}\right)p,$$

$$\sigma_2 = \frac{pD}{2\delta} = \left(\frac{D}{2\delta}\right)p;$$

— solicitat de forță axială, F:

$$\sigma_1 = \frac{F}{\pi D \delta};$$

— solicitat de forță transversală, Q:

$$\tau_{max} = \frac{Q}{\pi R \delta} \text{ și } \sigma_{max} = \frac{Q \cdot l}{\pi R^2 \delta};$$

— solicitat de un moment încovoietor, M_i:

$$\sigma_i = \frac{M_i}{W} \approx \left[\frac{4}{\pi (D_i + \delta)^2 \cdot \delta}\right] \cdot M_i;$$

— solicitat de un moment de torsiune, M_t:

$$\tau_t = \frac{M_t}{2\pi R^2 \delta}.$$

Cu totul analog se pun problemele în cazul învelișurilor sferice, conice, toroidale, elipsoidale etc. Pentru oricare dintre ele eforturile unitare pe direcțiile principale au expresiile:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= c_1 P_j \\ \sigma_2 &= c_2 P_j \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Energia de deformare raportată la unitatea de volum, în domeniul comportării liniar-elastice:

$$\mathcal{E} = \int d\mathcal{E},$$

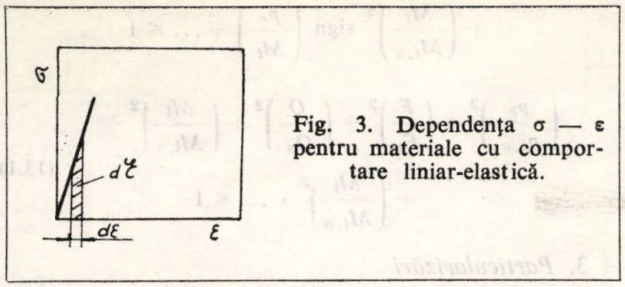


Fig. 3. Dependența $\sigma - \varepsilon$ pentru materiale cu comportare liniar-elastică.

în care (fig. 3):

$$d\mathcal{E} = \sigma \, d\varepsilon$$

încît:

$$\mathcal{E} = \int \sigma \, d\varepsilon = \int \sigma \frac{d\sigma}{E} = \frac{\sigma^2}{2E}. \tag{10}$$

Ținînd seamă de relațiile date rezultă că energia purtată de o sarcină anumită este proporțională cu pătratul acesteia:

$\mathcal{E} \sim \sigma^2 \sim p^2 \ldots\ldots \mathcal{E} \sim M_t^2$ sau, în general: $\mathcal{E}_j \sim P_j^2$.

Înseamnă că și energia critică este proporțională cu pătratul sarcinii critice:

$\mathcal{E}_{cr} \sim p_{cr}^2 ; \ldots\ldots \mathcal{E}_{cr} \sim M_{t,cr}^2$ sau în general: $\mathcal{E}_{cr,j} \sim P_{cr.j}^2$.

Cu aceste observații, pentru materiale cu comportarea liniar-elastică relația (8) devine:

$$\sum_j \left(\frac{P_j}{P_{j,cr}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) \leqslant 1 \tag{11}$$

sau, explicit:

$$\left(\frac{p_e}{p_{e,cr}}\right)^2 + \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{F}\right) + \left(\frac{Q}{Q_{cr}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{Q}\right) + \left(\frac{M_i}{M_{i,cr}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{M_i}\right) + \left(\frac{M_t}{M_{t,cr}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{M_t}\right) + \ldots \leqslant 1 \tag{12}$$

Dacă toate sarcinile sînt de compresiune, atunci din relația (12) rezultă:

$$\left(\frac{p_e}{p_{e,cr}}\right)^2 + \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^2 + \left(\frac{Q}{Q_{cr}}\right)^2 + \left(\frac{M_i}{M_{i,cr}}\right)^2 + \left(\frac{M_t}{M_{t,cr}}\right)^2 + \ldots \leqslant 1 \tag{13}$$

Relațiile (11)—(13) sînt generale și *independente de forma învelișului de revoluție*. Particularitățile învelișului se introduc prin expresiile concrete ale sarcinilor critice, care, acționînd singure, determină pierderea stabilității: $p_{e,cr}$, F_{cr}, ... $M_{t,cr}$.

În cazul învelișurilor cu secțiune elipsoidală cu raportul semiaxelor $\frac{a}{b} > \sqrt{2}$ în relația (13) se adaugă și termenul $\left(\frac{p_i}{p_{i,cr}}\right)^2$, deoarece în acest caz și presiunea interioară, p_i, poate provoca pierderea stabilității. Pentru celelalte învelișuri de revoluție, ca și pentru învelișuri elipsoidale cu $a < \sqrt{2}\, b$ presiunea interioară contribuie la menținerea stabilității; se împotrivește modificării formei.

Se notează $p_e = \bar{p}_{e,cr}$ presiunea exterioară care produce pierderea stabilității în prezența și a altor sarcini de compresiune. În aceste condiții din relația (13) rezultă:

$$\bar{p}_{e,cr} \leqslant p_{cr} \left[1 - \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^2 - \left(\frac{Q}{Q_{cr}}\right)^2 - \left(\frac{M_i}{M_{i,cr}}\right)^2 - \left(\frac{M_t}{M_{t,cr}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{14}$$

sau, ținînd seamă de expresiile lui F, Q, M_i, M_t:

$$\bar{p}_{e,cr} \leqslant p_{cr} \left[1 - \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{1\,cr}}\right)^2 - \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^2 - \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,cr}}\right)^2 - \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{15}$$

Deci, presiunea exterioară critică în prezența și a altor sarcini de compresiune este mai mică decît presiunea exterioară critică acționînd singură, $\bar{p}_{e,cr} < p_{e,cr}$.

Din punct de vedere tehnic, sînt rare cazurile în care acționează simultan toate sarcinile exterioare considerate în relațiile precedente (fig. 4). În cazul în care, de exemplu, $Q = M_t = 0$ (fig. 4, *c*):

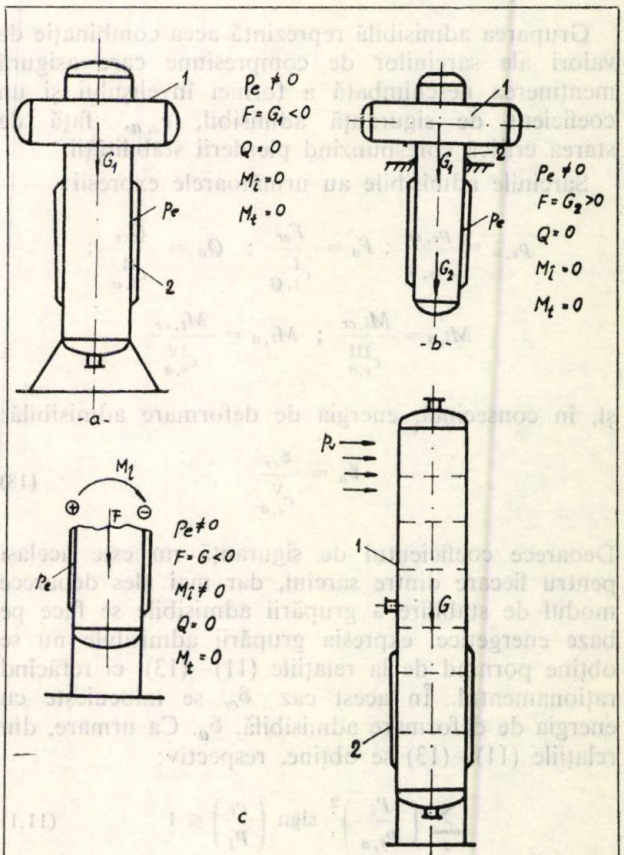


Fig. 4. Cîteva cazuri practice în care un înveliș cilindric este solicitat de un grup de sarcini:

a—presiune exterioară și forță axială de compresiune datorită greutății corpului 1; *b*—presiune exterioară și forță axială de întindere datorită greutății G_2; *c*—presiune exterioară, forță de compresiune axială și moment încovoietor, M_t, determinat de presiunea vîntului.

$$\bar{p}_{e,cr} \leq p_{cr}\left[1 - \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{1,cr}}\right)^2 - \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,cr}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Relaţiile (14) şi (15) permit obţinerea legăturii între coeficienţii de siguranţă la stabilitate, c_s, definiţi după cum urmează:

$$\left.\begin{aligned} c_{s,p} &= \frac{p_{e,cr}}{p_e}\ ;\quad c_{s,F} = \frac{F_{cr}}{F} = \frac{\sigma_{1,cr}}{\sigma_1}\ ; \\ c_{s,Q} &= \frac{Q_{cr}}{Q} = \frac{\tau_{cr}}{\tau}\ ;\quad c_{s,i} = \frac{M_{i,cr}}{M_i} = \frac{\sigma_{i,cr}}{\sigma_i}\ ; \\ c_{s,t} &= \frac{M_{t,cr}}{M_t} = \frac{\tau_{t,cr}}{\tau_t}\ , \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

care trebuie, fiecare, să îndeplinească condiţia $c_s \geqslant c_{s,a}$

Din relaţiile (15) şi (16) se obţine:

$$\left(\frac{1}{c_{s,p}}\right)^2 + \left(\frac{1}{c_{s,F}}\right)^2 + \left(\frac{1}{c_{s,Q}}\right)^2 + \left(\frac{1}{c_{s,i}}\right)^2 + \left(\frac{1}{c_{s,t}}\right)^2 + \ldots \leq 1\,, \quad (17)$$

ceea ce înseamnă că suma inverselor pătratelor coeficienţilor de siguranţă faţă de starea critică provocată de fiecare dintre sarcinile exterioare trebuie să fie inferioară unităţii.

2. *Gruparea admisibilă*

Gruparea admisibilă reprezintă acea combinaţie de valori ale sarcinilor de compresiune care asigură menţinerea neschimbată a formei învelişului şi un coeficient de siguranţă admisibil, $c_{s,a}$, faţă de starea critică corespunzînd pierderii stabilităţii.

Sarcinile admisibile au următoarele expresii:

$$p_{e,a} = \frac{p_{e,cr}}{c_{s,a}}\ ;\ F_a = \frac{F_{cr}}{c^{\mathrm{I}}_{s,Q}}\ ;\ Q_a = \frac{Q_{cr}}{c^{\mathrm{II}}_{s,a}}\ ;$$

$$M_{i,a} = \frac{M_{i,cr}}{c^{\mathrm{III}}_{s,a}}\ ;\ M_{t,a} = \frac{M_{t,cr}}{c^{\mathrm{IV}}_{s,a}}$$

şi, în consecinţă, energia de deformare admisibilă:

$$\mathcal{E}_a = \frac{\mathcal{E}_{cr}}{c^{\mathrm{V}}_{s,a}} \quad (18)$$

Deoarece coeficientul de siguranţă nu este acelaşi pentru fiecare dintre sarcini, dar mai ales deoarece modul de stabilire a grupării admisibile se face pe baze energetice, expresia grupării admisibile nu se obţine pornind de la relaţiile (11)—(13), ci refăcînd raţionamentul. În acest caz $\mathcal{E}_{cr}$ se înlocuieşte cu energia de deformare admisibilă, $\mathcal{E}_a$. Ca urmare, din relaţiile (11)—(13) se obţine, respectiv:

$$\sum_j \left(\frac{P_i}{P_{j,a}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) \leq 1 \quad (11.1)$$

$$\left(\frac{p_e}{p_{e,a}}\right)^2 + \left(\frac{F}{F_a}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{F}\right) + \left(\frac{Q}{Q_a}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{Q}\right) + \left(\frac{M_i}{M_{i,a}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{M_i}\right) + \left(\frac{M_t}{M_{t,a}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{M_t}\right) + \ldots \leq 1 \quad (12.1)$$

$$\left(\frac{p_e}{p_{e,a}}\right)^2 + \left(\frac{F}{F_a}\right)^2 + \left(\frac{Q}{Q_a}\right)^2 + \left(\frac{M_i}{M_{i,a}}\right)^2 + \left(\frac{M_t}{M_{t,a}}\right)^2 + \ldots \leq 1 \quad (13.1)$$

3. *Particularizări*

a. Dacă, de exemplu, acţionează presiunea exterioară şi o forţă axială, iar aceasta este de întindere, atunci din relaţia (12) rezultă:

$$\bar{p}_{e,cr} \leq p_{e,cr}\left[1 + \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^2\right]^{1/2}.$$

Forţa axială de întindere produce mărirea valorii presiunii exterioare critice. De exemplu, pentru $F/F_{cr} = 0{,}8$, se obţine $\bar{p}_{e,cr} \approx 1{,}28\, p_{e,cr}$.

Dacă forţa axială este de *compresiune*, pentru $F/F_{cr} = 0{,}8$ se obţine $\bar{p}_{e,cr} \leqslant (1 - 0{,}64)^{1/2} \cdot p_{e,cr} = 0{,}6 \cdot p_{e,cr}$.

b. Dacă materialul din care se realizează învelişul se consideră perfect rigid, atunci $E \to \infty$; $G \to \infty$, încît:

$$\frac{\mathcal{E}_j}{\mathcal{E}_{cr,j}} = \frac{P_j}{P_{cr,j}} \quad (19)$$

iar relaţiile (11)—(13) devin:

$$\sum_j \frac{P_j}{P_{j,cr}} \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) \leq 1 \quad (20)$$

şi, respectiv:

$$\frac{p_e}{p_{e,cr}} + \frac{F}{F_{cr}} \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{F}\right) + \frac{Q}{Q_{cr}} \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{Q}\right) + \frac{M_i}{M_{i,cr}} \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{M_i}\right) + \frac{M_t}{M_{t,cr}} \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{M_t}\right) + \ldots \leq 1 \quad (21)$$

$$\frac{p_e}{p_{e,cr}} + \frac{F}{F_{cr}} + \frac{Q}{Q_{cr}} + \frac{M_i}{M_{i,cr}} + \frac{M_t}{M_{t,cr}} + \ldots \leq 1 \quad (22)$$

În mod cu totul analog se pune problema pentru gruparea admisibilă, cînd:

$$\sum_j \frac{P_j}{P_{j,a}} \operatorname{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) \leq 1 \quad (23)$$

În practica proiectării se utilizează, de exemplu, relaţia lui Muştari extinsă:

$$\frac{p_e}{p_{e,a}} + \frac{F}{F_a} + \frac{M_i}{M_{i,cr}} \leq 1\,, \quad (24)$$

care reprezintă o particularizare a relaţiei (23), care, la rîndul ei, este o particularizare a relaţiilor generale (11) şi (11.1) stabilite anterior.

Considerarea materialului de construcţie cu rigiditatea infinită duce la supradimensionări. Deosebirea dintre relaţiile (11) şi (12) rezultă din reprezentarea geometrică din figura 5. Astfel, în cazul (p_e, F şi M_i),

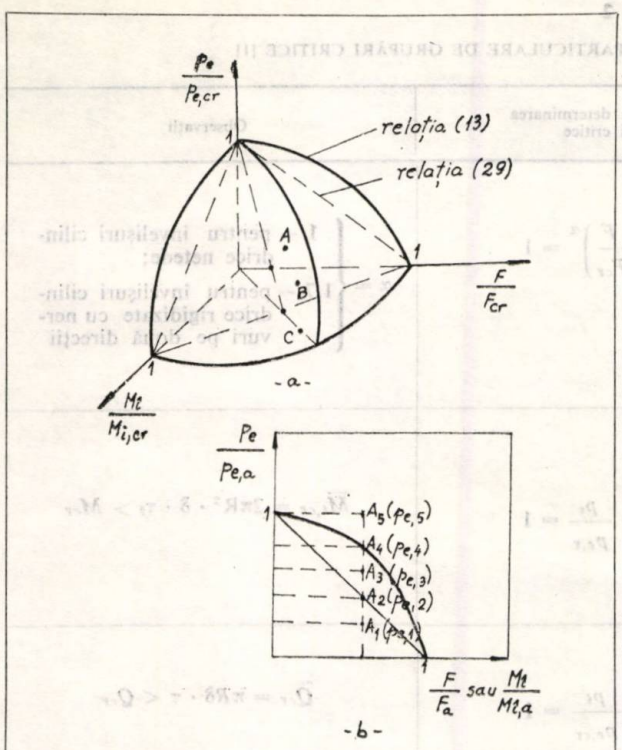


Fig. 5. Imaginea geometrică a relațiilor (13) și (22) în cazul acțiunii a trei sarcini de compresiune.

relația (13) se reduce la primii săi trei termeni și reprezintă ecuația suprafeței unei sfere, pe cînd relația (24) reprezintă ecuația unui tetraedru. Punctele *A*, *B*, *C* aflate între suprafața tetraedrului și suprafața sferei (fig. 5, *a*) în realitate nu corespund atingerii grupării critice, deoarece materialele uzuale sînt liniar-elastice la eforturi unitare inferioare limitei de curgere. Din punctul de vedere al relației (22), care rezultă din considerarea materialului ca perfect rigid, gruparea critică este depășită.

În cazul mai des întîlnit al acțiunii a numai două sarcini de compresiune (fig. 5, *b*) se constată că la un raport dat $\frac{F}{F_a}$ sau $\frac{M_i}{M_{i,a}}$, valoarea maximă a presiunii exterioare care respectă relația (24) este $p_{e,2}$ și corespunde punctului A_2. În realitate, însă, deoarece materialul se comportă elastic-liniar, se poate lucra și la presiunile $p_{e,3}$ și la limită la $p_{e,4}$; numai $p_{e,5}$ corespunzător condițiilor punctului A_5 este în afara domeniului admisibil.

Utilizarea relațiilor (20)—(24) duce la abateri mari față de rezultatele obținute cu relațiile (11)—(13) și (11.1)—(13.1), îndeosebi în cazul în care rapoartele adimensionale din relații sînt apropiate ca valoare. De exemplu, în cazul figurii 5, *b*, cea mai mare diferență se obține pentru:

$$\frac{F}{F_a} \text{ sau } \frac{M_i}{M_{i,a}} = 0{,}5.$$

4. *Generalizare*

Pentru învelișuri din materiale cu comportare elastică neliniară (fig. 6):

$$\sigma = m_1 \cdot \varepsilon^{\varkappa} \text{ și } \tau = m_2 \cdot \gamma^{\varkappa} \tag{25}$$

în care m_1, m_2 și ε, γ sînt constante de material, energia de deformare a unității de volum are tot expresia $d\mathcal{E} = \sigma \cdot d\varepsilon$, din care rezultă:

$$\mathcal{E} = \int \sigma \, d\varepsilon = \int_{\sigma} \sigma \left(\frac{1}{m_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \frac{\sigma^{\frac{1}{\varkappa}-1}}{\varkappa} d\sigma$$

sau:

$$\mathcal{E} = \left(\frac{1}{m_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \frac{\sigma^{\frac{1}{\varkappa}+1}}{\left(\frac{1}{\varkappa}+1\right)\varkappa}. \tag{26}$$

Pe baza unor considerente analoage celor premergătoare relației (10), ținînd seamă de faptul că dependența $\sigma - P_j$ rămîne neschimbată, se obține expresia generală:

$$\sum_j \left(\frac{P_j}{P_{j,cr}}\right)^{\frac{1}{\varkappa}+1} \text{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) \leqslant 1 \tag{27}$$

$$\sum_j \left(\frac{P_j}{P_{j,a}}\right)^{\frac{1}{\varkappa}+1} \text{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) \leqslant 1 \tag{28}$$

Relațiile obținute au caracter general și sînt aplicate oricărui înveliș de revoluție.

Pentru a ține seamă de imperfecțiunile de formă a învelișurilor reale, de neomogenitatea materialului și, deci, de anizotropia microscopică a materialelor pe care macroscopic le considerăm izotrope, precum și de efectul vitezei de încărcare, relațiile (27) și (28) se propune să fie scrise sub următoarele forme generalizate:

$$\left.\begin{aligned} \sum_j \left(\frac{P_j}{P_{j,cr}}\right)^{\frac{1}{\varkappa}+1} \text{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) &= c \\ \sum_j \left(\frac{P_j}{P_{j,a}}\right)^{\frac{1}{\varkappa}+1} \text{sign}\left(\frac{p_e}{P_j}\right) &= c \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

în care $c = 0{,}5 \ldots 1{,}0$. Se va considera:

— $c = 1{,}0$ — pentru materiale perfect omogene, dacă învelișul este geometric perfect, iar încărcarea se efectuează cu viteză aproape nulă;

— $c = 0{,}5$ — pentru materiale obișnuite (cu anizotropie microscopică), cînd învelișul are imperfecțiuni de formă acceptabile, iar încărcarea se efectuează cu viteză finită.

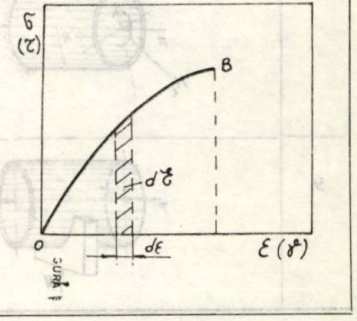
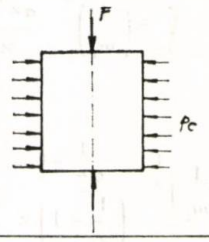
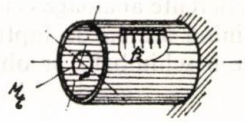
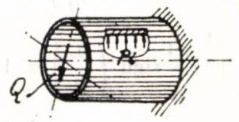
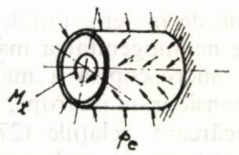
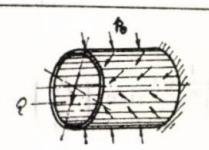
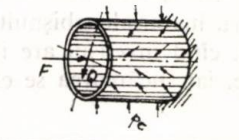
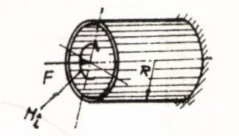
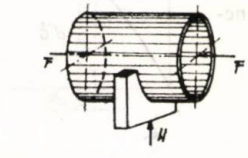


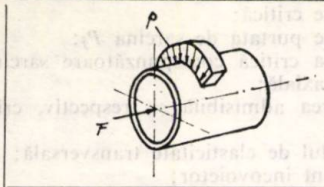
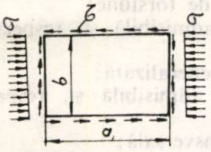
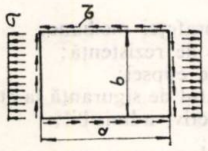
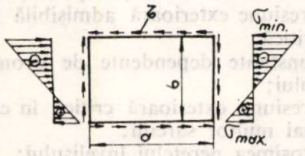
Fig. 6. Dependența σ—ε pentru materiale cu comportare elastică neliniară.

Tabelul 2

RELAȚII EMPIRICE PENTRU CÎTEVA CAZURI PARTICULARE DE GRUPĂRI CRITICE [1]

Nr. crt.	Schema de încărcare	Relația pentru determinarea grupării critice	Observații
1		$\frac{p_e}{p_{e,cr}} + \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^{\alpha} = 1$	$\alpha = \begin{cases} 1 - \text{pentru învelișuri cilindrice netede;} \\ 1{,}7 - \text{pentru învelișuri cilindrice rigidizate cu nervuri pe două direcții} \end{cases}$
2		$\left(\frac{\tau_t}{\tau_{cr}}\right)^2 - \frac{p_i}{p_{e,r}} = 1$	$\overline{M}_{t,cr} = 2\pi R^2 \cdot \delta \cdot \tau_t > M_{cr}$
3		$\left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^2 - \frac{p_i}{p_{e,cr}} = 1$	$\overline{Q}_{cr} = \pi R\delta \cdot \tau < Q_{cr}$
4		$\left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}}\right)^2 + \frac{p_e}{p_{e,cr}} = 1$	$\overline{M}_{t,cr} = 2\pi R^2\delta \cdot \tau_t < M_{cr}$
5		$\left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^2 + \frac{p_e}{p_{e,cr}} = 1$ și [2] $\left(\frac{Q}{Q_{cr}}\right)^{2,55} + \frac{p_e}{p_{e,cr}} = 1$	$\overline{Q}_{cr} = \pi R\delta \cdot \tau < Q_{cr}$
6		$\frac{F}{F_{cr}} + \left(\frac{Q}{Q_{cr}}\right)^2 = 1$ și [2] $\left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^{1,112} + \left(\frac{Q}{Q_{cr}}\right) = 1$	$\overline{F}_{cr} = F < F_{cr}$
7		$\frac{F}{F_{cr}} + \left(\frac{Q}{Q_{cr}}\right)^2 + \frac{p_e}{p_{e,cr}} = 1$	$\overline{F}_{cr} = F < F_{cr}$ sau $\overline{Q}_{cr} = Q < Q_{cr}$ sau $\overline{p}_{e,cr} = p_e < p_{e,cr}$
8		$\sigma_{t,cr} = k_t \cdot \sigma_{1,cr}$ $k_t = \frac{2{,}5 + \frac{R \cdot F}{M_t}}{2 + \frac{R \cdot F}{M_t}}$	$\sigma_{1,cr}$ – conform punctului 1 din tabelul 1
9		$\frac{N}{N_{cr}} + \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^{\alpha} = 1$	N – reacția reazemului; N_{cr} – valoarea critică a lui N, la $F = 0$; $\alpha = 1{,}7$

Tabelul 2 (continuare)

10	 Placă plană dreptunghiulară	$\frac{p}{p_{cr}} + \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^{\alpha} = 1$	$\alpha = 1{,}7$
11		$\frac{\sigma}{\sigma_{cr}} + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\alpha} = 1$	$1 < \alpha \leqslant 2$; cel mai des se utilizează valoarea $\alpha = 1{,}7$
12		$\left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\alpha} - \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} = 1$	
13		$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{2} + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{2} = 1$	

Pentru $\varkappa = 1$, corespunzînd comportării liniar-elastice, relaţiile (27) şi (28) se reduc la relaţiile (11) şi (11.1), iar pentru $\varkappa = 0$ se obţin relaţiile (20) şi (23).

IV. Comparaţii cu relaţii existente

În lucrările [1] şi [2] sînt prezentate unele rezultate obţinute în cazul acţiunii mai multor sarcini de compresiune.

Aceste rezultate, sistematizate în tabelul 2, conţin exponenţi cuprinşi între 1 şi 2, ceea ce corespunde pentru $1/\varkappa = 0 \ldots 1$.

Punerea în evidenţă în aceste relaţii a unor exponenţi supraunitari este o primă confirmare a relaţiilor generale stabilite în lucrare.

Acţiunea presiunii interioare odată cu forţa axială de compresiune (fig. 7) determină, în anumite limite,

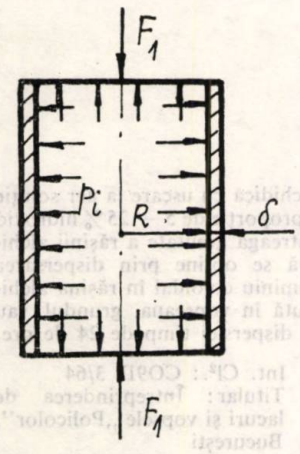


Fig. 7. Înveliş cilindric sub acţiunea forţei axiale de compresiune şi a presiunii interioare.

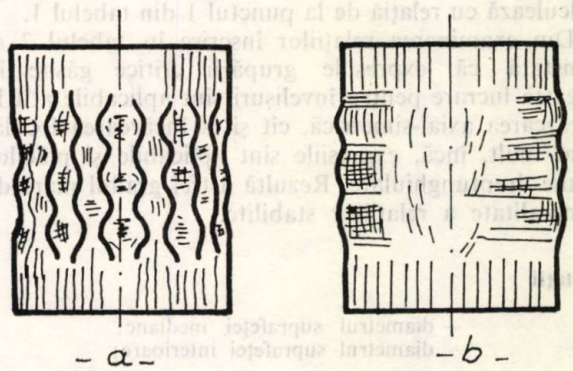


Fig. 8. Forme de pierdere a stabilităţii sub acţiunea unei sarcini axiale:
a—nesimetrică; *b*—simetrică.

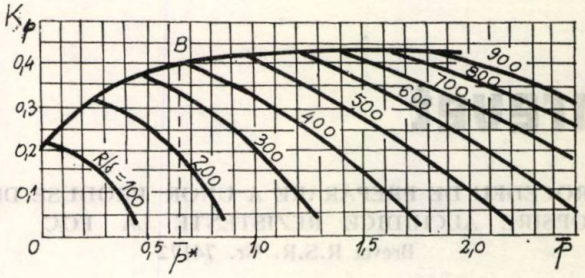


Fig. 9. Dependenţa lui k_p din relaţia (30) de $\frac{R}{\delta}$ şi $\bar{p} = 83 \times 10^{-6} \times \left(\frac{R}{\delta}\right)^{\frac{3}{2}}$.

mărirea *forței axiale critice*, dar și modificarea, într-o oarecare măsură, a formei învelișului la pierderea stabilității, în comparație cu cazul în care nu acționează presiunea interioară.

La acțiunea numai a forței axiale pierderea stabilității se produce cu formarea unor cute adînci de formă romboidală (fig. 8, *a*). În prezența și a presiunii interioare (la valori relativ mici) se mărește lungimea cutelor pe direcție inelară. La anumite valori ale presiunii interioare, pierderea stabilității sub acțiunea sarcinii axiale are loc cu formarea unor cute inelare; pierderea stabilității este axial — simetrică (fig. 8, *b*). Efortul unitar axial critic în prezența și a presiunii interioare rezultă din relația [1]:

$$\bar{\sigma}_{1,cr} = \frac{E\delta}{R}\left[k_p + \frac{\bar{p}}{2}\right] \qquad (30)$$

în care (fig. 9): $k_p = k_p\,(\bar{p},\ R/\delta)$ iar $\bar{p} = \frac{p_i}{E}\left(\frac{R}{\delta}\right)^2$.

Începînd de la valoarea lui $\bar{p}^* = 83\times 10^{-6}\cdot\left(\frac{R}{\delta}\right)^{3/2}$,

coeficientul k_p începe să scadă (fig. 9).

Forța axială critică $F_{cr} = 2\pi R\,\delta\sigma_{1,cr}$.

În cazul acțiunii numai a forței axiale de compresiune, $p_i = \bar{p} = 0$, astfel încît $k_p = k$, iar $\sigma_{1,cr}$ se calculează cu relația de la punctul 1 din tabelul 1.

Din examinarea relațiilor înscrise în tabelul 2 se constată că expresiile grupării critice găsite în această lucrare pentru învelișuri sînt aplicabile atît la încărcarea axial-simetrică, cît și la încărcarea locală. Mai mult, încă, expresiile sînt aplicabile și plăcilor plane dreptunghiulare. Rezultă astfel gradul mare de generalitate a relațiilor stabilite.

Notații

D	— diametrul suprafeței mediane;
D_i	— diametrul suprafeței interioare;
E	— modulul de elasticitate longitudinală;
$\mathcal{E}$, $\mathcal{E}_a$	— energie; energie admisibilă;
$\mathcal{E}_{cr}$	— energie critică;
$\mathcal{E}_j$	— energie purtată de sarcina P_j;
$\mathcal{E}_{cr,j}$	— energia critică corespunzătoare sarcinii P_j;
F	— forță axială;
F_a; F_{cr}	— valoarea admisibilă și, respectiv, critică a lui F;
G	— modulul de elasticitate transversală;
M_i	— moment încovoietor;
$M_{i,a}$; $M_{i,cr}$	— valoarea admisibilă și, respectiv, critică a lui M_i;
M_t	— moment de torsiune;
$M_{t,a}$; $M_{t,cr}$	— valorile admisibilă și, respectiv, critică ale lui M_t;
P_j	— sarcină generalizată;
$P_{j,a}$; $P_{j,cr}$	— valoarea admisibilă și, respectiv critică a lui P_j;
Q	— forță transversală;
Q_a; Q_{ci}	— forță transversală admisibilă și, respectiv, critică;
R	— raza suprafeței mediane;
W	— modulul de rezistență;
a, b	— semiaxele elipsei;
c_s; $c_{s,a}$	— coeficientul de siguranță la stabilitate, efectiv și, respectiv, admisibil;
p	— presiune;
p_e, p_i	— presiune exterioară, respectiv, interioară;
$p_{e,a}$; $p_{e,cr}$	— presiune exterioară admisibilă și, respectiv, critică;
c_1 și c_2	— constante dependente de geometria învelișului;
$\bar{p}_{e,cr}$	— presiune exterioară critică în cazul acțiunii mai multor sarcini;
δ	— grosimea peretelui învelișului;
σ	— efort unitar normal;
σ_1; σ_2	— efort unitar normal pe direcție meridională și, respectiv, inelară;
σ_i	— efort unitar încovoietor;
τ	— efort unitar tangențial;
τ_{cr}	— valoarea critică a lui τ;
τ_t	— efort unitar de forfecare provocat de momentul de torsiune M_{ti};
$\tau_{t,cr}$	— valoarea critică a lui τ_t.

Bibliografie

1. LIZIN, T. V., PIATKIN, A. V. „Proektirovanie tonkostennîk konstrucții" Moskva, Mașinostroienie, 1976.
2. PAVEL, A. „Elemente de inginerie mecanică" Ed. didactică și pedagogică, București, 1981.

Intrat în redacție: 2. X. 1981.

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR PRODUSE DE VOPSIRE ALCHIDICE REZISTENTE LA FOC

Brevet R.S.R. Nr. 74172

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor produse de vopsire alchidice rezistente la foc.

Prin procedeul conform invenției, se încorporează într-o vopsea, grund sau email alchidic conținînd rășini alchidice, pigmenți anorganici, materiale de umplutură, aditivi și solvenți, o pastă formată dintr-o parte hidroxid de aluminiu coloidal și două părți rășină alchidică cu uscare la aer soluție 50%, astfel încît să se obțină o proporție de 5 — 25% hidroxid de aluminiu coloidal față de întreaga greutate a rășinii alchidice utilizate: pasta respectivă se obține prin dispersarea completă a hidroxidului de aluminiu coloidal în rășina alchidică (aceeași cu rășina conținută în vopseaua, grundul, sau emailul de bază) și maturarea dispersiei timp de 24 de ore.

Dosar nr. 93209
Data înregistrării: 15.02.1978
Data publicării: 15.04.1981
Int. Cl².: CO9D 3/64
Titular: Întreprinderea de lacuri și vopsele „Policolor", București

CRISTIAN SILVESTRU
IONEL HAIDUC

Combinaţiile coordinative şi organometalice în terapia cancerului

C,Z, 615.7:546.924–386

Articolul trece în revistă cercetările recente legate de utilizarea combinaţiilor coordinative şi organometalice în chimioterapia cancerului. Interesul pentru asemenea combinaţii a fost stimulat de descoperirea puternicei acţiuni antitumorale a complexului cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (denumit cisplatin). Dintre numeroasele combinaţii cercetate unele prezintă perspective promiţătoare.

The paper reviews recent investigations related to the use of coordination and organometallic compounds in the cancer chemotherapy. The interest for such compounds was stimulated by the discovery of strong antitumor action of the cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *complex (called cisplatin). Of the many compounds investigated some exhibit promising prospects.*

Статья является обзором современных исследований по использованию координационных и металлорганических соединений в химии терапии рака. Интерес к таким соединениям был стимулирован открытием сильного противоопухолевого действия комплекса цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *(названного цисплатин). Из большого числа исследованных соединений, некоторые имеют обещающие перспективы.*

A. ASPECTE GENERALE

Lupta împotriva cancerului, una dintre bolile aflate pe un loc de frunte în lista cauzelor mortalităţii, implică un arsenal variat, a cărui perfecţionare şi îmbogăţire continuă constituie în prezent preocuparea unui număr mare de cercetători. Pînă nu demult chirurgia şi radioterapia erau principalele metode de tratare a tumorilor maligne, dar acestea sînt limitate la anumite tipuri de tumori localizate: chirurgia — la cele localizate ce pot fi extirpate, iar radioterapia — la tumori interne, descoperite într-un stadiu incipient de dezvoltare. Niciuna dintre aceste metode nu poate fi însă folosită în cazul unor tumori nelocalizate, cum ar fi cancerul sîngelui sau al sistemului limfatic [1]. Acesta este unul dintre motivele importante care au stimulat aplicarea, cu pondere tot mai mare, a chimioterapiei în tratamentul cancerului. Dacă în 1954 existau circa 6 preparate medicamentoase cu acţiune antitumorală, nespecifică însă, astăzi sînt utilizate mai mult de 40 de medicamente, numeroase alte preparate aflîndu-se în fază de testare. Nu este surprinzător faptul că practic toate aceste preparate sînt combinaţii organice, ca antimetaboliţi (metroxat, 6-mercaptopurină, 5-fluorouracil), agenţi alchilanţi (azotiperită, ciclofosfamidă), steroide şi hormoni (cortizon, progesteron, estrogen, hormoni androgeni), produse naturale (antibiotice ca actinomicina-D şi bleomicina, ori alcaloizi ca vincristina şi vinblastina) sau alte tipuri de compuşi organici (L-asparaginaza, procarbazina), fiecare tip avînd un mod specific de acţiune. Pînă în 1969, din circa 150 000 compuşi testaţi pentru activitate antitumorală la U. S. National Cancer Institute, aproximativ 20 erau compuşi anorganici. Descoperirea (în 1969) a acţiunii puternic antitumorale a combinaţiei coordinative *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, (denumită curent cisplatină) [2], a trezit un interes uriaş pentru testarea compuşilor anorganici, deşi încercări anterioare — nu lipsite de oarecare succes — au mai fost făcute.

Este adevărat că primele încercări de utilizare a unor compuşi chimici în tratarea cancerului au produs o mare decepţie datorită efectelor secundare nedorite, care adesea erau mai puternice decît cele terapeutice. Totuşi, prin combinarea diferitelor medicamente s-a reuşit să se diminueze efectele secundare, iar succesele obţinute de chimioterapie în tratarea unor tipuri de cancer, considerate netratabile prin metodele clasice, au făcut ca această metodă să se dezvolte în continuare şi să crească în importanţă.

Se apreciază că în ultimii douăzeci de ani au fost testaţi în total peste 300 000 de compuşi chimici, în prezent testîndu-se anual aproape 50 000 de compuşi. Dintre aceştia, un număr apreciabil şi crescînd sînt compuşi în esenţă anorganici, în particular combinaţii coordinative şi — recent — chiar organometalice.

Chim. CRISTIAN SILVESTRU şi prof. dr. chim. IONEL HAIDUC, Universitatea „Babeş Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de chimie.

Dintre compușii testați circa 1% dau rezultate preliminare pozitive, după care — într-o a doua fază de testare pe patru tipuri de tumori diferite, la șoareci, rămîn circa 1/1000 pentru testare în cancerul uman. Testarea toxicologică decide în final numărul și mai scăzut al compușilor admiși efectiv pentru testare pe subiecți umani.

Faptul că celulele maligne au o viteză de creștere mai mare decît cele normale, a dus la concluzia că, pentru obținerea unui maxim de eficacitate, tratamentul medicamentos trebuie aplicat agresiv, împotriva tumorilor mici, aflate în fază incipientă de dezvoltare [1].

1. Agenți cancerigeni și modul lor de acțiune

Deși nu se cunoaște încă cu certitudine adevărata cauză a cancerului și mecanismul apariției lui, se cunosc o serie de agenți care produc sau favorizează apariția cancerului. Printre aceștia pot fi enumerați o serie de agenți chimici (amine și hidrocarburi aromatice, compuși aromatici heterociclici, 4-nitrochinoline, nitrozoamine și azoderivați, agenți alchilanți, uretani și polimeri), agenți fizici (radiații ionizante, raze ultraviolete, arsuri), agenți biologici (anomalii ale cromozomilor, viruși).

Substanțele chimice din mediul înconjurător, locul de muncă sau alimentele pot constitui una din cele mai importante cauze ale cancerului uman. Mecanismul genezei cancerului chimic nu este pe deplin elucidat, majoritatea teoriilor elaborate implicînd modificarea ADN-ului existent în celule, dar și a ARN-ului și a proteinelor, urmată de diminuarea fidelității transcrierii ADN-ului. Un alt mecanism ar fi cel bazat pe alterarea proteinelor din sistemul de imunizare, ceea ce permite dezvoltarea selectivă a celulelor maligne existente anterior [3].

Unii agenți chimici cancerigeni (γ-propiolactona, uraciliperita) pot reacționa ușor cu nucleozidele sau aminoacizii. Majoritatea agenților chimici cancerigeni sînt, însă, relativ nereactivi (hidrocarburi policiclice aromatice, amine aromatice, nitrozoamine). Cercetările efectuate au arătat că acești compuși trebuie mai întîi activați de către metabolismul gazdei, urmînd ca apoi să interacționeze ireversibil cu celulele. Forma în care agentul chimic reacționează cu macromoleculele celulare trebuie să conțină un centru electrofil activ care să poată ataca unul din centrele bogate în electroni ale polinucleotidelor sau proteinelor.

2. Rolul combinațiilor coordinative în apariția cancerului

Mult mai puțin cunoscut este faptul că unii agenți chimici cancerigeni sînt substanțe capabile să funcționeze ca liganzi, adică să formeze combinații coordinative cu ionii metalici. Această constatare, scoasă în evidență relativ recent [4], aduce o dimensiune nouă în problema chimismului cancerului, sugerînd că boala poate fi cauzată de procese de formare a unor compuși coordinativi cu ionii metalici aflați sau pătrunși în organism; prin urmare și în tratarea cancerului ar putea fi implicate combinații coordinative, care, concurînd cu cele ce există în mod natural în celula bolnavă, pot provoca perturbări care ar putea împiedica dezvoltarea celulei maligne.

În procesul apariției și dezvoltării bolii canceroase, liganzii pot forma complecși cu atomi sau ioni ai metalelor esențiale vieții, captînd astfel substanțele nutritive conținînd metale în favoarea celulelor maligne. Creșterea concentrației unor astfel de liganzi în organism va însoți și favoriza apariția cancerului [4]. În același timp, lipsa din organism a unor liganzi care să complexeze unele metale nocive sau să mențină concentrația unor metale între anumite limite, poate, de asemenea, provoca apariția cancerului [5].

Pe de altă parte și metalele pot cauza sau contribui la apariția cancerului, probabil interacționînd cu substanțele naturale, care aproape fără excepție pot funcționa ca liganzi, datorită prezenței oxigenului, sulfului sau azotului în moleculele lor. Chiar în stare elementară, unele metale pot provoca apariția de tumori maligne. Astfel s-a constatat că inocularea subcutanoasă de pulberi sau bucăți de metale (Al, Cr, Co, Au, Fe, Hg, Ni, Se, Ag, Sn, Zn) poate determina apariția cancerului [6—14,15]. S-a presupus că aceasta s-ar datora străpungerii membranei celulare de către ionii acestor metale și implicării lor în procesele enzimatice din celule [6, 16].

B. COMBINAȚIILE COORDINATIVE ÎN TERAPIA CANCERULUI

1. Cercetări efectuate înainte de descoperirea activității antitumorale a complecșilor de platină

Primele încercări de utilizare a compușilor metalici în tratamentul tumorilor canceroase au urmărit descoperirea unei eventuale activități antitumorale, ignorîndu-se toxicitatea lor deja cunoscută. Au fost testați, cu unele rezultate pozitive, din punctul de vedere al activității, arsenatul de plumb [17], fosfatul de plumb și plumbul coloidal [18]. În ciuda toxicității lor, unii compuși de arsen, ca arsenații de sodiu sau potasiu și compuși organoarsenici, mai sînt utilizați uneori în tratarea clinică a leucemiilor [19—21]. Cuprul, bismutul, ruteniul și seleniul, în cantități mici, au fost de asemenea utilizați în tratamentul tumorilor [22]. În încercările efectuate cu germaniu, staniu și vanadiu, doar primul a manifestat o oarecare activitate antitumorală [23].

Collier și Krauss [24] au testat 64 de halogenuri, oxizi, amine și cianuri de Cu, Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh și Os împotriva carcinomei lui Ehrlich; unele săruri de Pb, Cr și Mn au manifestat o activitate antitumorală slabă, iar $Cs_2[RhCl_6].H_2O$, o activitate ceva mai pronunțată. Alte 37 de cloruri și azotați de Co, Cu, Hg, Ni, Rh, Rb, Ag, Tl și Zn s-au dovedit inactive împotriva unei adenocarcinome mamare și a unei sarcome transplantate la șoareci. Excepție a făcut $PtCl_4$, care avea o mică activitate, dar era și foarte toxică [25].

Alți autori [26] au semnalat inhibarea creșterii carcinomei lui Ehrlich la șoareci de către ascorbații de fier și cadmiu, ultimul fiind și foarte toxic. Malatul de mangan inhibă creșterea carcinomelor lui Ehrlich și a lui Guerin, la șoareci, respectiv la șobolani, și are o toxicitate mai redusă [26].

Complecşii de Ru(II) şi Cu(II) cu 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolină sînt activi în cazul tumorilor ascitogene de tip Landschutz la şoareci [27, 28].

Acidul rubeanic este inactiv, dar complecşii lui cu ionii de Cu(II), Pd(II) şi Cd(II) inhibă puternic creşterea Sarcomei 180 la şoareci [30], primul fiind inactiv însă faţă de leucemia L 4956. Complexul cu plumb, inactiv faţă de carcinoma RC la şoareci, are efecte inhibitoare contra melanomei Harding-Pusy şi determină creşterea duratei de supravieţuire a animalelor bolnave astfel tratate, în cazul leucemiei L 4956 [29]. Testele efectuate pe oameni cu alchilftalaţi complecşi de Cu(II), Co(II) şi Ni(II) au relevat toxicitatea selectivă a acestora faţă de leucemia celulelor albe [30]. Butilftalatul de nichel a fost utilizat cu oarecare succes în tratarea clinică a unor tumori solide umane.

Mai multe oxime, testate contra Sarcomei 180 şi a tumorii ascitogene de tip Ehrlich, au determinat o mică creştere a duratei de supravieţuire [31, 32]. Prezenţa ionilor de Cu(II) şi Fe(II) măreşte efectul produs de aceste oxime. Astfel, dimetilglioxima (= DMG) nu manifestă activitate, dar complexul $[Cu(DMG)_2]$ determină o creştere de 2—3 ori a duratei de supravieţuire. S-a propus ca mod de acţiune, mascarea de către metal a grupei hidrofile a oximei, ceea ce uşurează pătrunderea acesteia în celulă. Pe baza acestei premise s-au utilizat şi antimetaboliţi ca liganzi [33, 34]. Prezenţa ionilor de Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Mg(II) sau Ag(I) nu determină creşterea activităţii faţă de dimetilglioxima pură [32]. Chelaţii cuprului cu tiosemicarbazone prezintă şi ei proprietăţi antitumorale [35—41].

Complecşi ai cobaltului (III) cu amoniac, de ex. $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ şi $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3 . 1/2H_2O$, inhibă creşterea sarcomei Yoshida [42]. Proprietăţi antitumorale s-au observat şi la ciancobalamină [43] şi la cobaltprotoporfirină [44].

Deşi rezultatele citate sînt — cel puţin în parte — semnificative din punctul de vedere al efectului antitumoral al unor combinaţii coordinative, nici unul dintre exemplele amintite nu a devenit un succes terapeutic. Cauzele pot fi multiple, dar fără îndoială o anumită atitudine subiectivă, de scepticism, faţă de combinaţiile coordinative, considerate anorganice, a jucat un rol. Atenţia a continuat să fie concentrată în principal spre combinaţii organice. Această situaţie a durat pînă în 1969, cînd a fost descoperită, cu totul întîmplător, acţiunea antitumorală a cisplatinei. Compusul *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ a devenit în curînd prima combinaţie coordinativă comercializată ca preparat antitumoral şi introdusă efectiv în terapeutică.

2. Activitatea antitumorală a complecşilor aminoplatinici

a. *Descoperirea activităţii biologice*

Descoperirea activităţii antitumorale a complecşilor de platină cu amine, a avut ca punct de pornire constatarea făcută de prof. B. Rosenberg, fizician la Michigan State University, asupra diviziunii celulare indirecte şi anume observarea în cadrul ciclului mitotic, a unor formaţiuni asemănătoare cu liniile de forţă magnetice puse în evidenţă de pilitura de fier în jurul unei bare magnetice. Ca urmare s-au realizat o serie de experienţe cu scopul de a studia influenţa unui cîmp magnetic exterior asupra diviziunii celulare [45]. Pentru punerea la punct a aparaturii s-a folosit o cultură de bacterii Escherichia Coli. Au fost utilizaţi electrozi de platină, consideraţi inerţi în mediul de cultură folosit (NH_4Cl 2, Na_2HPO_4 3, KH_2PO_4 3, NaCl 3, $MgCl_2$ 0,01, Na_2SO_4 0,026 g/litru). La trecerea curentului electric s-a observat că celulele suferă creşteri filamentare, ceea ce a condus la concluzia că diviziunea celulară a fost inhibată în timp ce creşterea celulei s-a amplificat [45].

Curentul electric singur nu provoacă filamentaţia. S-a presupus că acest fenomen s-ar datora dizolvării electrolitice, în mediul de cultură, a 10 p.p.m. de platină din electrozi, urmată de formarea ionului $[PtCl_6]^{2-}$, prezent ca sare de amoniu. Utilizîndu-se soluţii diluate de $(NH_4)_2[PtCl_6]$ s-a confirmat acţiunea bacteriologică a acestui compus.

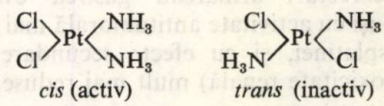
Studii spectroscopice şi ionoforetice au arătat că în mediul de cultură are loc următoarea reacţie fotochimică:

$$[PtCl_6]^{2-} + n\,NH_4^+ \rightarrow cis\text{-}[Pt(NH_3)_n\,Cl_{6-n}]^{2-n} + nH^+ + nCl^-$$

Testările efectuate cu speciile aminocloroplatinice ce pot apărea în urma acestei reacţii fotochimice, au arătat că $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$ nu inhibă creşterea sau diviziunea celulară, dar se transformă rapid sub acţiunea mediului de cultură şi a luminii în specii neutre. *Cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ inhibă diviziunea celulară, dar influenţează doar într-o mică măsură creşterea celulelor. Această specie poate fi redusă prin reacţii foto şi electrochimice la *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, care produce filamentaţia. S-a constatat, de asemenea, că doar izomerii *cis* prezintă activitate biologică în culturile bacteriale folosite, izomerii *trans* avînd o acţiune mult mai slabă.

Proprietatea de a inhiba selectiv doar diviziunea celulară, fără a influenţa în mod deosebit creşterea celulelor, a constituit premisa testărilor complecşilor aminoplatinici ca agenţi antitumorali. Rosenberg şi colaboratorii [45] au testat împotriva Sarcomei 180, pe şoareci, patru compuşi: *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[Pt(en)Cl_2]$ şi $[Pt(en)Cl_4]$. Toţi patru au inhibat creşterea tumorii, în unele cazuri tumoarea suferind o regresie totală.

Complecşii cu amoniac s-au dovedit eficienţi şi în cazul leucemiei L 1210 la şoareci [45]. Izomerii *trans* s-au dovedit inactivi, confirmînd testările bacteriologice.



b. *Aplicarea complexului cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *în terapeutică*

Testările detaliate efectuate cu *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (cisplatină) au arătat că acest compus are un spectru larg de activitate, obţinîndu-se efecte terapeutice remarcabile în cazul cancerului testicular, ovarian, al vezicii urinare, al plămînului şi a unor tipuri de cancer solzos din regiunea capului şi a gîtului. Recent s-a semnalat posibilitatea utilizării acestui compus în cazul osteosarcomei, un cancer al oaselor considerat

incurabil. Sub acțiunea cisplatinei s-a obținut diminuarea tumorilor limfomatice. Cancerul de sîn și tumorile gastrointestinale nu au răspuns pozitiv la tratamentul cu cisplatină. Efectul terapeutic al cisplatinei poate fi mărit prin combinarea tratamentului cu alte medicamente anticancerigene [46—48].

Din păcate capacitatea terapeutică pozitivă a cisplatinei este însoțită de unele dezavantaje: cauzează stări de greață și vomă la doze mai mari de 5—10 mg/m² de corp, produce uneori pierderea auzului și anemii. Cea mai mare problemă o reprezintă toxicitatea renală, platina acumulîndu-se în rinichi. Această problemă a fost însă în bună măsură rezolvată prin administrarea intravenoasă de NaCl și manitol, producîndu-se astfel o excreție bogată de urină și implicit eliminarea platinei din corp.

Ca urmare a acestor rezultate, în S.U.A. și Marea Britanie au fost aprobate pentru utilizare în tratamentul cancerului testicular și ovarian, două medicamente pe bază de cisplatină lansate sub denumirile comerciale „Platinol" și „Neoplatin" [49].

Pentru elucidarea modului de acțiune al complecșilor de platină s-au depus numeroase eforturi. Studiile efectuate folosind cisplatina, au arătat că acest compus, în concentrații mici, inhibă selectiv sinteza ADN-ului, în timp ce sinteza ARN-ului și a proteinelor este doar puțin influențată. La doze mari sinteza ARN-ului și a proteinelor este și ea inhibată. Factorii care determină selectivitatea complexului nu sînt încă precis cunoscuți. În ceea ce privește modul în care *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ interacționează cu ADN-ul, s-a dovedit că are loc formarea de punți între lanțurile acidului nucleic [50]. De asemenea, este posibilă și formarea de punți între centrele active (atomi donori) ale unui singur lanț al acidului nucleic [51—53]. Poziția cea mai probabilă în care are loc coordinarea complexului de platină în vederea formării de punți este atomul N-7 al guaninei [54]. Studii recente prin metode spectroscopice (IR, RMN) confirmă această presupunere [55, 56].

c. *Cercetarea activității antitumorale a altor complecși ai platinei (II)*

Efectul antitumoral puternic al cisplatinei a stimulat sinteza și investigarea unui număr mare de combinații coordinative ale platinei divalente, de tipul $[PtA_2X_2]$, urmărindu-se efectele datorate schimbării ionului X^-, a ligandului aminic A, precum și compararea activității izomerilor *cis* și *trans* ai aceluiași complex.

Aceste cercetări urmăreau găsirea eventuală a unor compuși cu activitate antitumorală mai puternică decît a cisplatinei, și cu efecte secundare nedorite (mai ales toxicitate renală) mult mai reduse.

În același timp s-a încercat și elucidarea mecanismului de acțiune a combinațiilor coordinative ale platinei, ceea ce ar putea contribui la găsirea unor preparate mai eficace.

Un singur rezultat al acestor cercetări are un caracter general și anume constatarea că doar izomerii *cis* prezintă activitatea antitumorală pronunțată, atît în cazul Sarcomei 180 [57], cît și al tumorii celulelor plasmatice ADJ/PC6 [58].

În cazul complecșilor de tip *cis*-$[Pt(NH_3)_2X_2]$, activitatea antitumorală, în cazul Sarcomei 180 la șoareci, scade cu variația anionului X^- în ordinea $Cl^- > NO_3^- > Br^-$, în timp ce complecșii în care $X^- = I^-$, SCN^-, și NO_2^- sînt inactivi. Cationul complex $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ este foarte toxic, producînd convulsii [57].

S-a constat că pentru același complex activitatea variază cu solventul folosit. Astfel complexul *cis*-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ este activ cînd este administrat în soluție salină, dar inactiv în soluție apoasă [57].

Pentru complecșii de tip $[Pt(en)X_2]$ și $[Pt(en)Y]$ (unde: en = etilendiamină, $X = Cl^-$ sau Br^-, $Y =$ = anion bivalent, malat, sau metilmalat) în cazul Sarcomei 180 la șoareci s-a constatat că activitatea scade în ordinea $Cl^- >$ metilmalat $>$ malat $> Br^-$ [57].

Această variație a activității complecșilor în funcție de anion, se datorează probabil capacității diferite de substituție a acestuia, ceea ce influențează stabilitatea complecșilor.

Un alt factor care influențează stabilitatea complecșilor aminoplatinici îl reprezintă natura ligandului A, prin proprietățile sale sterice, electronice și bazice. Testări efectuate pe Sarcoma 180 [57], cu complecși de tipul *cis*-$[PtA_2Cl_2]$, în care A = amină alchilică primară, au arătat că activitatea complecșilor scade cu creșterea numărului de atomi de carbon ai grupei alchilice și respectiv cu apariția substituenților la gruparea organică ($NH_3 > CH_3NH_2 \simeq C_2H_5NH_2 >$ $> HOC_2H_4NH_2$). Pentru A = amină alchilică secundară, activitatea scade mult pentru același radical organic [45]. Astfel, dacă complexul cu $A = C_2H_5NH_2$ este activ, cel cu $A = (C_2H_5)_2NH$ este inactiv [45]. Activitatea unui complex variază mult cu tipul tumorii pe care este testat. Astfel, *cis*-$[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ este activ contra Sarcomei 180, dar inactiv față de tumoarea ADJ/PC6, toxicitatea complexului modificîndu-se mult mai puțin. Acest lucru sugerează că între toxicitate și activitatea antitumorală s-ar putea să nu existe o legătură strînsă, așa cum se credea [58].

Complecșii cu amine heterociclice (etilenimină sau pirolidină) ca liganzi sînt mai selectivi decît *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ în cazul tumorii ADJ/PC6, dar modificarea structurii aminei prin apariția de substituenți la atomul de azot determină pierderea activității [58]. Față de Sarcoma 180 complexul cu etilenimină este inactiv [59].

Deosebit de activi, în cazul tumorii ADJ/PC6, s-au dovedit complecșii cu amine ale cicloalcanilor, pentru care s-au obținut cei mai buni indici terapeutici cunoscuți [58]. Indicele terapeutic crește cu numărul de atomi de carbon ai ciclului, avînd valori maxime pentru ciclopentil- și ciclohexilamină. Rezultatele obținute în testările pe alte tumori sînt contradictorii: complexul cu ciclohexilamină are o activitate mai redusă față de Sarcoma 180 [59], leucemia L 1210 și carcinosarcoma Walker 256 [60], ceea ce subliniază o mare specificitate în acțiunea acestui compus, în timp ce complexul cu ciclopentilamina este activ față de mai multe tumori [60]. Numeroși alți complecși cu amine heterociclice au fost testați față de leucemia L 1210 și tumoarea ascitogenă Ehrlich, dar cu rezultate modeste [61].

Complecşii cu amine aromatice sînt în general inactivi, excepţie făcînd cel cu *o*-fenilendiamină, care are o selectivitate destul de bună faţă de tumoarea ADJ/PC6 [58]. Complexul cu orto-fenantrolină este inactiv atît împotriva Sarcomei 180, cît şi a tumorii ADJ/PC6 [57, 58].

Dintre complecşii de tip $[PtACl_2]$, în care A = diamină alifatică bidentată, cei mai studiaţi au fost cei cu etilendiamină şi derivaţii săi. În cazul aminei nesubstituite activitatea se manifestă faţă de Sarcoma 180 [2, 57], tumoarea ADJ/PC6 [58] şi carcinosarcoma Walker 256 [60]. Apariţia substituenţilor alchilici la grupele amino determină diminuarea activităţii complecşilor faţă de complexul iniţial, dozele necesare pentru obţinerea efectului optim crescînd cu mărimea substituentului [57].

Analogul cu hidrazină al cisplatinei, $[Pt(NH_2NH_2)_2Cl_2]$, a manifestat o acţiune antitumorală moderată faţă de leucemia L 1210 şi tumoarea ascitogenă Ehrlich, iar alţi complecşi cu hidrazine substituite s-au dovedit inactivi [61].

Nu s-a putut da pînă acum o explicaţie a variaţiei activităţii complecşilor cu structura aminelor folosite, cu atît mai mult cu cît unii complecşi sînt activi împotriva unor tumori, dar inactivi faţă de altele. S-a presupus că o mare importanţă au stabilitatea complecşilor şi interacţiunile prin legături de hidrogen ale complecşilor cu macromoleculele celulare, dar numai aceşti factori nu pot explica toate variaţiile de activitate care apar [57].

Activitatea aminocomplecşilor neutri ai platinei (II) depinde şi de solubilitatea lor. Astfel compuşii mai solubili sînt mai uşor eliminaţi din corp, chiar dacă după o anumită perioadă cantitatea de complex reţinută în diferite organe este aceeaşi [62]. Ca urmare, în cazul compuşilor mai solubili, sînt necesare doze mai mari [57]. Variaţia activităţii cu solubilitatea ar putea fi una din explicaţiile inactivităţii complecşilor ionici ai platinei (II), chiar şi atunci cînd liganzii care urmează să fie substituiţi se află în poziţie *cis* [57], cunoscut fiind faptul că vitezele reacţiilor de substituţie la Pt(II) sînt independente, în mare măsură, de prezenţa sarcinii electrice [63]. Un alt factor care ar putea explica inactivitatea acestor complecşi este fenomenul de transport prin membrană, implicat în acest caz.

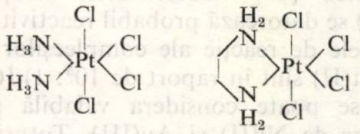
Au fost testaţi şi cîţiva complecşi de tip *cis*-$[PtL_2Cl_2]$, în care L = ligand cu alţi atomi donori decît azot (L = PPh_3, DMSO, Et_2S, anionul glicină), dar nici unul nu a prezentat activitate faţă de Sarcoma 180 la şoareci [57].

Între complecşii de perspectivă, care ar trebui testaţi din punctul de vedere al activităţii antitumorale, se numără şi 4-carboxiftalato-1,2-diaminociclohexanplatina (II) [64] şi complecşii platinei (II) cu pirimidine [65], adenină şi adenozină [66, 67].

Ca urmare a cercetărilor citate se constată că, în ciuda efortului uriaş depus, niciuna dintre combinaţiile testate nu este superioară compusului simplu, cisplatina, şi nu se pune deocamdată problema înlocuirii lui cu alt compus coordinativ al platinei divalente.

d. *Complecşi ai platinei (IV) cu activitate antitumorală*

Complecşii platinei în stare de oxidare (IV) sînt foarte inerţi la substituţia liganzilor. Activitatea unor complecşi neutri ca *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ şi $[Pt(en)Cl_4]$ [45], poate fi explicată însă prin reducerea lor la



complecşi activi ai platinei (II), în urma pierderii liganzilor axiali. O astfel de reducere are loc şi în mediul biologic, complecşii de platină (IV) găsindu-se în echilibru cu complecşi ai platinei (II), prin intermediul cărora devin activi [68].

3. Combinaţii coordinative ale altor metale, cu activitate antitumorală

Descoperirea activităţii antitumorale a complecşilor aminoplatinici a impulsionat studierea din acest punct de vedere şi a altor combinaţii complexe, în special ale metalelor tranziţionale mai grele.

Din studierea complecşilor de platină au fost desprinse unele concluzii cu privire la proprietăţile pe care ar trebui să le aibă complecşii în general pentru a prezenta proprietăţi antitumorale utile. Astfel, stabilitatea complecşilor trebuie să fie moderată, pentru ca liganzii să poată fi uşor substituiţi prin puncte coordinative ale macromoleculelor celulare sau prin liganzi cancerigeni, dar să nu se creeze un exces de ioni metalici care ar putea complexa aminoacizi sau enzime. În general, pentru stări de oxidare cu aceeaşi configuraţie electronică a nivelului d, inerţia la substituţie creşte în ordinea perioadelor 1 2 3, pentru aceiaşi liganzi.

Complecşii metalelor din perioadele a 2-a şi a 3-a (d^6—Rh(III), Ru(II), Ir(III), Pt(IV); d^5—Ru(III); d^4—Os(IV)) sînt cei mai indicaţi pentru a fi testaţi în vederea stabilirii unei activităţi antitumorale potenţiale.

Complecşii de Mo(III), W(III) şi Re(IV), care au configuraţie electronică d^3, sînt relativ instabili, hidrolizînd probabil în mediul fiziologic. Datorită capacităţii reducătoare a sistemelor biologice, multe metale vor trece în stări de oxidare scăzute, complecşii corespunzători putînd prezenta activitate antitumorală. Astfel, complecşii de Ru(III) şi Os(III) vor acţiona probabil prin intermediul unor specii reduse, conţinînd Ru(II) şi Os(II). Folosirea complecşilor metalici cu stări de oxidare mai mari ar putea fi avantajoasă din punctul de vedere al transportului în celule. Stabilitatea şi proprietăţile cinetice ale complecşilor sînt influenţate de ligandul legat de metal. Stabilitatea legăturii metal tranziţional greu-atom donor descreşte în general în ordinea $S > C > I > Br > Cl > N > O > F$. În reacţiile în care ruperea unor legături din complex este importantă, stabilitatea legăturilor metal—atom donor sau metal—anion este esenţială.

Pe baza acestor consideraţii se pot prevedea, cu oarecare aproximaţie, şi alege din marea varietate a combinaţiilor complexe, acelea care ar putea prezenta o eventuală activitate antitumorală.

Au fost testaţi în special complecşi ai metalelor tranziţionale din grupa a VIII-a. Complecşii paladiu-

lui (II), analogi celor de platină (II), nu au prezentat însă activitate contra Sarcomei 180 [57] deşi au acţiune bacteriostatică [69]. Inactivitatea complecşilor de paladiu (II) se datorează probabil reactivităţii lor prea mari (vitezele de reacţie ale complecşilor similari de Pd(II) şi Pt(II) sînt în raport de 10^5: 1) [63]. Aceeaşi explicaţie se poate considera valabilă şi în cazul complecşilor de Ni(II) şi Au(III) Totuşi, compusul $[Pd(dtp)_2]$, unde dtp = 0,0'-dimetilditiofosfat, este activ faţă de carcinosarcoma Walker 256 [70].

Complecşii de iridiu (III) cu amine, de tipul mer-$[Ir(NH_3)_3Cl_3]$, $Cs[IrA_2Cl_4]$, unde A = NH_3, en/2, şi *cis* sau *trans*-$[IrA_4Cl_2]X$, unde A = NH_3, en/2; X = NO_3, Cl, nu sînt activi împotriva Sarcomei 180 [71]. Complecşii anionici de Ir(IV), de tipul $(NH_4)_2[IrCl_6]$, nu sînt activi. Soluţia iradiată a acestui complex devine activă faţă de tumoarea ascitogenă de tip Ehrlich şi a leucemiei L 1210, la şoareci [72], probabil în urma formării de *cis*-$[Ir(NH_3)_2Cl_4]$, printr-o reacţie similară cu cea din cazul $(NH_4)_2[PtCl_4]$.

Complecşii de tipul *trans*-$[RhL_4X_2]Y$, (L = piridină şi derivaţii ei substituiţi; X = Cl, Br; Y = Cl, Br, NO_3, ClO_4), prezintă activitate antibacterială [73] şi există dovezi că ei influenţează şi diviziunea celulară. Spre deosebire de complecşii de platină, înlocuirea anionului X = Cl^- cu Br^- determină creşterea activităţii de aproximativ 10 ori; variaţia anionului exterior Y nu afectează activitatea. Complecşii cu derivaţii substituiţi ai piridinei sînt mai activi decît cei cu piridină, fapt explicat prin creşterea liposolubilităţii. Studii recente au arătat că activitatea antibacterială se datorează speciilor complexe de Rh(I), probabil $[Rhpy_4]^+$, şi deci activitatea depinde de potenţialul redox al complecşilor [74]. Totuşi, în testările efectuate contra Sarcomei 180, complecşii de tipul $[Rhpy_4X_2]X$, (X = Cl, Br), nu au manifestat decît efecte antitumorale marginale [71].

Compusul *mer*-$[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ este activ împotriva Sarcomei 180 şi a carcinosarcomei Walker 256. Acest compus satisface criteriile neutralităţii şi prezenţei în poziţie *cis* a ionilor Cl^-, dar structura lui este octaedrică şi nu plan-pătrată [71, 75]. Alţi complecşi de tipul $[Rh(NH_3)_3(ox)]Cl$ (ox = oxalat), *trans*-$[Rh(NH_3)_4Cl_2]NO_3$ sau $Cs[Rh(en)Cl_4]$ sînt inactivi contra Sarcomei 180 [71].

Carboxilaţii dimeri de rodiu, $[Rh(CO_2R)_2]_2$, manifestă activitate antitumorală, aceasta crescînd în sensul acetat < propionat < butirat. În combinaţie cu arabinosilcitosina se obţine un efect sinergetic în cazul leucemiei L 1210, la şoareci [76].

Complecşii ruteniului sînt capabili să interacţioneze cu macromoleculele celulare [77—79], şi deci ar putea să prezinte activitate. $[Ru(NH_3)_3Cl_3]$ determină creşteri filamentare la Escherichia coli [45, 69, 80], dar testările preliminare faţă de Sarcoma 180 nu au fost concludente [4, 71].

Şi compuşii coordinativi ai altor metale tranziţionale decît cele din grupa a VIII-a au fost supuşi testărilor preliminare pentru determinarea unei activităţi potenţiale. Rezultate deosebite s-au obţinut pentru complecşii de Cu(II) cu aminoacizi, care s-au dovedit activi în cazul leucemiei L 1210 şi a formei ascitogene a Sarcomei 180 [81, 82]. Complecşii micşti cu L-serină, L-alanină, L-treonină şi glicină, au acţiune terapeutică asupra cancerului mamar şi al colului uterin la şoareci.

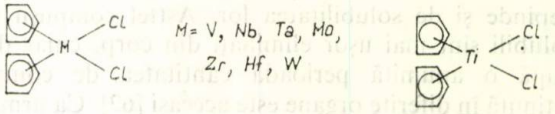
Complecşii cobaltului(II) cu baze Schiff inhibă moderat dezvoltarea sarcomei Walker la şobolani [83].

Nu numai combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale au proprietăţi antitumorale. S-a descoperit că azotaţii metalelor din grupa a III-a principală a sistemului periodic, $M(NO_3)_3$, (M = Al, Ga, In, Tl), manifestă activitate anticanceroasă [84]. Cel mai activ este azotatul de galiu, care inhibă dezvoltarea mai multor tumori în proporţie de 90% şi, spre deosebire de platină, se acumulează în celulele bolnave, avînd acţiune citotoxică.

C. COMBINAŢII ORGANOMETALICE CU ACTIVITATE ANTITUMORALĂ

Combinaţiile organometalice sînt compuşi care conţin legături directe metal-carbon. Există două tipuri importante de compuşi organometalici: complecşi π, formaţi din metalele tranziţionale cu molecule organice nesaturate, şi compuşi cu legături σ metal—carbon, caracteristici metalelor netranziţionale (pentru detalii vezi ref. [85]).

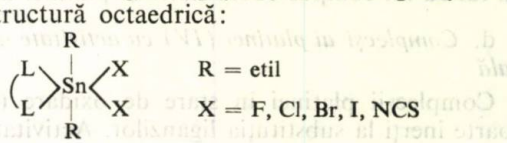
Puţini compuşi organometalici au fost testaţi, dar descoperirea recentă a activităţii antitumorale a unor diclorometaloceni se pare că marchează începutul unei perioade de cercetări intense în acest domeniu. Primul compus metalocenic cu activitate antitumorală, faţă de tumoarea ascitogenă Ehrlich, a fost diclortitanocenul [86]:



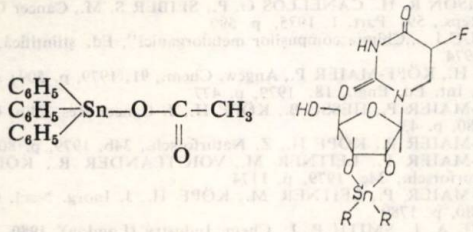
Activitatea acestui compus este atribuită unei oarecare asemănări structurale cu cisplatina, în particular prezenţei a doi atomi legaţi de metal în poziţie *cis*, unghiul de valenţă Cl—M—Cl în diclorotitanocen avînd o valoare apropiată de aceea din cisplatină. Au fost testaţi şi alţi diclorometaloceni, dintre care derivaţii de vanadiu [88] şi molibden [89] manifestă o activitate antitumorală puternică, în timp ce compuşii cu zirconiu şi hafniu [87] sînt inactivi.

Recent s-a comunicat că derivatul paramagnetic de niobiu, $(C_5H_5)_2NbCl_2$, manifestă o activitate antitumorală extrem de puternică faţă de tumoarea ascitogenă Ehrlich la şoareci, (100% efect curativ la doze de 20—25 mg/kg corp), dar are efecte secundare considerabile, iar doza letală, LD_{50}, de 35 mg/kg corp depăşeşte doar cu puţin dozele curative [90]. Derivatul analog de wolfram are activitate slabă [90].

Dintre compuşii metalelor netranziţionale, manifestă activitate antitumorală faţă de leucemia P 388 la şoareci, combinaţiile organostanice, mai ales aducţii unor halogenuri şi pseudohalogenuri cu diamine aromatice (bipiridil şi orto-fenantrolină) [91,92]. Se remarcă faptul că şi în aceşti compuşi sînt prezenţi doi atomi de halogen legaţi la metal în poziţie *cis*, într-o structură octaedrică:



Anterior, s-a mai constatat acţiune antitumorală la acetatul de trifenilstaniu, $(C_6H_5)_3Sn(OCOCH_3)$ [93], şi la derivaţii de dialchilstaniu ai 5-fluorouridinei [94],

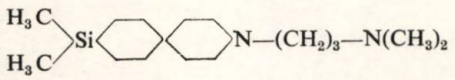


dar aceste rezultate au trecut practic neobservate.

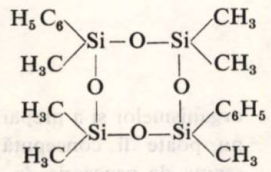
Alţi compuşi organostanici testaţi încă în 1926, printre care $Sn(C_6H_5)_4$, $Sn_2(C_6H_5)_6$, $(C_6H_5)_3SnBr$ şi $(C_6H_5)_3SnC_3H_7$, nu au manifestat acţiune antitumorală [95].

Este poate semnificativ că între stabilitatea compuşilor organostatici şi activitatea antitumorală există o corelaţie evidentă, efectul maxim fiind observat la compuşii cu stabilitate moderată. Pentru complecşii cu bipiridil stabilitatea creşte cu creşterea electronegativităţii ionului de halogenură.

S-a constatat că şi o serie de compuşi silicoorganici manifestă acţiune antitumorală. Astfel, compusul spirociclic (derivat al azo-spiroundecanului):

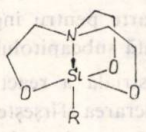


este de 10 ori mai activ decît analogul cu carbon în loc de siliciu [96]. Interesant este faptul că un derivat ciclosiloxanic fără grupări funcţionale, anume 2,6-*cis*-difenilhexametilciclotetrasiloxanul:



este activ faţă de carcinoma de prostată, avînd şi acţiune estrogenă [97, 98].

Alţi compuşi silicoorganici cu acţiune antitumorală sînt derivaţi ai silatranului cu $R=C_2H_5O$ (migugen) şi $R=ClCH_2$ (mival) [99, 100]:



Se poate presupune că rezultatele încurajatoare obţinute recent cu compuşi organometalici vor stimula cercetări intense în viitorul apropiat şi se poate aştepta descoperirea unor noi compuşi organometalici cu acţiune antitumorală [101].

CONCLUZII

Datele prezentate ilustrează convingător că utilizarea unor combinaţii coordinative şi organometalice poate oferi una din soluţiile aplicabile în terapia cancerului. Cu cît mecanismul de acţiune va fi mai bine înţeles şi vor fi testate mai multe combinaţii de acest tip, cu atît perspectiva sintezei dirijate a unor compuşi cu activitate antitumorală puternică, dar toxicitate şi efecte secundare reduse, poate deveni mai apropiată.

Bibliografie

1. MAUGH T. H., Science, **184**, 1974, p. 970
2. ROSENBERG B., VAN CAMP L., TROSKO J. E., MANSOUR V. H., Nature, **222**, 1969, p. 385
3. MAUGH T. H., Science, **183**, 1974, p. 940
4. WILLIAMS R. D., Chem. Reviews, **72**, 1972, p. 203
5. AMBROSE E. J., ROE F. C. J., Eds., "The Biology of Cancer", Van Nostrand, London, 1966
6. SEVEN M. J., JOHNSON L. A., Eds. "Metal Binding in Medicine", Lippincotte Co., Philadelphia, Pa., 1960
7. NEUBAUER O., Brit. J. Cancer, **1**, 1947, p. 192
8. NELSON A. A., FITZHUGH O. G., CALVERY O. H., Cancer Res., 3, 1943. p. 230
9. DREYFUS J. R., Z. Klin. Med., **130**, 1936, p. 256
10. HEATH J. C., Brit. J. Cancer, **10**, 1956, p. 668
11. BIDSTRUP P. L., Arch. Belg. Med. Soc., **8**, 1950, p. 500
12. BAGG H. J., Amer. J. Cancer, **26**, 1936, p. 69
13. LARIONOV L. F., Annu. J. Cancer, **15**, 1931, p. 2832
14. DRUCKREY H., HAMPERL H., SCHMAHL D., Z. Krebsforsch., **61**, 1957, p. 511
15. STOCKS P., B.E.C.C. Annu. Rep., 35, (II), 1957, p. 95
16. SCHROEDER H. A., Advan. Int. Med., **8**, 1956, p. 259
17. FURST A., "The Chemistry of Chelation in Cancer", C. C. Thomas, Springfield III, 1963
18. BELL W. B., Brit. Med. J., **1929**, p. 431
19. TARCHIANI G., VITALE S., Clin. Ther., **31**, 1964, p. 101
20. LUHRS W., REINCKE A., Hippokrates, **35**, 1964, p. 463
21. BARDOS T. J., DATTA-GUPTA N., HEBBORN P., J. Med. Chem., 9, 1966, p. 211
22. SVEC F., J. Physiol. (Paris), **49**, 1957, p. 387
23. KANISEWA M., SCHROEDER H. A., Cancer Res., **27**, 1967, p. 1192
24. COLLIER W. A., KRAUSS F., Z. Krebsforsch., **34**, 1931, p. 526
25. TAYLOR A., CHARMICHAEL N., Univ. Texas Publ., No. **5314**; Biochem. Inst. Studies, **5**, Cancer Studies, **2**, 1933. p. 36
26. BALO J., BANGA J., Acta Univ. Int. Contra Cancrum, **13**, 1957, p. 463
27. DWYER F. P., MAYHEW E., ROE E. M. F., SHULMAN A., Brit. J. Cancer, **19**, 1965, p. 195
28. MAYHEW E., ROE E. M. F., SHULMAN A., Brit. Empire Cancer Campaign, 40th Annu. Rep., Part. II, **1962**, p. 106
29. FIELD J. B., COSTA F., BORYCZKA A., Proc. Amer. Assoc. Cancer Res., **2**, 1955, p. 15
30. GESCHICKTER, C. F., REID, E. E., E. R. Multon (Ed), "Approaches to Tumor Chemotherapy, A.A.A.S., Washington DC, **1947**, p. 431
31. TAKAMIYA K., Nature (London), **185**, 1960, p. 190
32. TAKAMIYA K., Gann., 50, 1959, p. 265
33. KIRSCHNER S., WEI Y. K., FRANCIS D., BERGMAN J. G., J. Med. Chem., **9**, 1966, p. 369
34. KRAVITZ S. H., KIRSCHNER S., A. C. S. Meeting, Boston, **1972**, Abstr. Nr. 79 (Inorg.)
35. CRIM J. A., PETERING H. G., Cancer Res., **27**, 1967, p. 278
36. PETERING H. G., BUSKIRK H. H., CRIM J. A., VAN GIESSEN G. J., Pharmacologist, **5**, 1963, p. 271
37. PETERING H. G., BUSKIRK H. H., CRIM J. A., Cancer Res., **27**, 1967, p. 1115
38. BOOTH B. A., SARTORELLI A. C., Nature (London), **210**, 1966, p. 104
39. BOOTH B. A., SARTORELLI A. C., Cancer Res., **27**, 1967, p. 1614
40. CAPPUCCINO J. G., BANKS S., BROWN G., GEORGE M., TARNOWSKI G. S., Cancer Res., **27**, 1967, p. 968
41. KIRSCHNER S., DRAGULESCU C., MAURER A., TOPCIU V., CSAKI N., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, 1979, p. 428
42. KAJIWARA J., Gann, **41**, 1951, p. 198; **42**, 1951, p. 272
43. SAWITSKY A., DEPOSITO E., J. Pediatr., **67**, 1965, p. 99
44. YSHIKAWA J., FUKUSHIMA M., HORIMAI A., SAZO T., MACHIDA S., Cancer Chemiotherapy Abstr., **8**, 1967, p. 1623
45. ROSENBERG B., VAN CAMP L., KRIGAS T., Nature (London), **205**, 1965, p. 698
46. SIRICIA A., VENDITTI J. M., KLINE I., Proc. Amer. Assoc. Cancer Res., **12**, 1971, p. 4
47. SPEER R. J., RIDGWAY H., HILL J. M., H. Miroslav (Ed.), "Advances in Antimicrobial and Antineoplastic Chemiotherapy", Proceedings of the VIIth International Congress of Chemotherapy, Prague, **2**, 1971; University Park Press, Baltimore, **1972**, p. 253
48. VAN CAMP L., ROSENBERG B., H. Miroslav (Ed.), "Advances in Antimicrobial and Antineoplastic Chemotherapy" Proceedings of the VIIth International Congress of Chemotherapy, Prague, **2**, 1971; University Park Press, Baltimore, **1972**, p. 239
49. WILTSHAW E., Platinum Met. Revs., **23**, 1979, p. 90
50. ROBERTS J. J., PASCOE J. M., Nature (London), **235**, 1972, p. 282
51. HARDER H. C., Ph. D. Thesis, Michigan State University, 1970
52. SHOOTER K. V., HOWSE R., MORRIFIELD R. K., ROBINS A. B., Chem.-Biol. Interactions, 5, 1972, p. 289
53. LIPPARD S. J., Accounts Chem. Res., **11**, 1978, p. 211
54. BROOKES P., P. A. Plathner (Ed.), "Chemotherapy of Cancer", Elsevier, Amsterdam, **1964**, p. 32
55. GANGULI P. K., THEOPHANIDES T., Inorg. Chim. Acta, **55**, 1981, p. L43
56. ALIX A. J. P., BERNARD L., MANFAIT M., GANGULI P. K., THEOPHANIDES T., Inorg. Chim. Acta-Bioinorg. Chem., **55**, 1981,
57. CLEARE, M. J., HOESCHELE J. D., Bioinorg. Chem., **2**, 1973, p. 187
58. CONNORS T. A., JONES M., ROSS W. C. J., BRADDOCK P. D. KHOKHAR A. R., TOBE M. L., Chem.-Biol. Interactions, **5**, 1972, p. 415

59. ROSENBERG B., VAN CAMP L., PERESIE H., comun. pers. citată în ref. [68]
60. CONNORS T. A., comun. pers. citată în ref. [68]
61. KIRSCHNER S., DRAGULESCU C., MAURER A., TOPCIU V., CSAKI N., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**,, 1979, p. 321
62. HOESCHELE J. D., VAN CAMP L., CLEARE M. J., ROSENBERG B., sub tipar
63. BASOLO F., PEARSON R. G., "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2th ed., Wiley, New York, 1967
64. GALE G. R., SMITH A. B., SCHWARTZ P., J. Clin. Hematology and Oncology, **9**, 1979, p. 217
65. STETSENKO A. I., YAKOVLEV K. I., DYACHENKO S. A., TIKHOMOVA L. S., Proc. 19th Int. Confer. Coordination Chemistry, Prague, **1978**, p. 116
66. YATSIMIRSKII K. B., STETSENKO A. I., SIDORIK E. P., VOLCHENSKOVA I. I., SIDORIK O. A., DMITRIEVA E. S., MAYDANEVICH N. N., Doklady AN S.S.S.R., **245**, 1979, p. 385,
67. STETSENKO A. I., DMITRIEVA E. S., VOLCHENSKOVA I. I., MAYDANEVICH N. N., YATSIMIRSKII K. B., Koord. Khim., **6**, 1980, p. 1455
68. CLEARE M. J. Coord. Chem. Revs., **12**, 1974, p. 349
69. BECK D., ROSENBERG B., rezultate nepublicate, citate în ref. [68]
70. LIVINGSTONE S. E., MIHKELSON A. E., Inorg. Chem., **9**, 1970, p. 2545
71. CLEARE M. J., HOESCHELE J. D., CONNORS T. A., ROSENBERG B., VAN CAMP L., 2nd International Conference on Platinum, Complexes in Cancer Chemotherapy, Oxford, 1973
72. GALE G. R., WALKER E. M. Jr., SMITH A. B., STONE A. E., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **136**, 1971, p. 1197
73. BROMFIELD R. J., DAINTY R. H., GILLARD R. D., HEATON R. T. Nature (London), **223**, 1969, p. 735
74. GILLARD R. D., HARRISON K., comun. pers. citată în ref. [68]
75. CLEARE M. J., HOESCHELE J. D., Platinum Met. Rev., **17**, 1973, p. 2
76. HUGHES R. G., BEAR J. L., KIMBALL A. P., Proc. Amer. Assoc. Cancer Res., **13**, 1972, p. 120
77. CLARK M. J., TAIBE A., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 1397
78. STONE P. J., KELMAN A. D., SINEX E. M., BHARGAVA M. M. HALVORSEN H. O., J. Mol. Biol., **103**, 1976, p. 793
79. KELMAN A. D., CLARK M. J., EDMONDS S. D., PERESIE H., J. Clin. Hematology and Oncology, **7**, (1), 1977, p. 274
80. ROSENBERG B., RENSHAW E., VAN CAMP L., HARTWICK J., DROBNIK J., J. Bacteriol., **93**, 1967, p. 716
81. WILLIAMS D. P., Inorg. Chem. Acta Rev., **6**, 1972, p. 123
82. KIRSCHNER S., MAURER A., DRAGULESCU C., J. Clin. Hematology and Oncology, **7** (1), 1977, p. 190
83. * * * Biochimie, **60**, Nr. 9, 1978, p. 831
84. ADAMSON R. H., CANELLOS G. P., SEIBER S. M., Cancer Chemother. Reps., **59**, Part. 1, 1975, p. 599
85. HAIDUC I., „Chimia compuşilor metalorganici", Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1974
86. KÖPF H., KÖPF-MAIER P., Angew. Chem., **91**, 1979, p. 509; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 1979, p. 477
87. KÖPF-MAIER P., HESSE B., KÖPF H., J. Cancer Res. Clin. Oncol., **96**, 1980, p. 43
88. KÖPF-MAIER P., KÖPF H., Z. Naturforsch., **34b**, 1979, p. 805
89. KÖPF-MAIER P., LEITNER M., VOIGTLANDER R., KÖPF H., Z. Naturforsch., **34c**, 1979, p. 1174
90. KÖPF-MAIER P., LEITNER M., KÖPF H., J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1980, p. 1789
91. CROWE A. J., SMITH P. J., Chem. Industry (London), **1980**, p. 200
92. CROWE A. J., SMITH P. J., ATASSI G., Chem. Biol. Interactions, **32**, 1980, p. 171
93. BROWN N. M., Teză de doctorat, Univ. Clemson, 1972, citată în ref. (92)
94. OZAKI S., SAKAI H., Patent japonez 76—100089, 1975, citată în ref. (92)
95. KRAUSE E., Ber., **62**, 1926, p. 135
96. RICE L. M., SHETH B. S., WHEELER J. W., J. Heterocycl. Chem., **10**, 1973, p. 731, 737
97. BENNETT D. R., ABERG B., Acta toxicol. pharmacol., Suppl. 3, **36**, 1975, p. 5
98. PILBRANT A., STRINDBERG B., Acta toxicol. pharmacol., Suppl. 3, **36**, 1975, p. 139
99. VORONKOV M. G., GRIGALINOVICH G. A., ZELCHAN G. I., Doklady AN S.S.S.R., **200**, 1971, p. 967
100. VORONKOV M. G., Annual Reports in Medicinal Chemistry, **10**, 1975, p. 265
101. * * * SIGEL, H. (Editor) Metal Complexes as Anticancer Agents, Ed. M. Dekker, Inc. New York, **1980**.

Intrat în redacţie: 17. X. 1981

recenzie

ZARNEA, G., MENCINICOPSCHI, GH. şi BRAGAREA ST.: **Bioingineria preparatelor enzimatice microbiene.** Ed. tehnică — Bucureşti, 1980, 418 pag.

Lucrarea este concepută ca o sinteză de cunoştinţe ştiinţifice şi tehnice despre un domeniu deosebit de actual şi aflat în plină dezvoltare tehnologică.

În carte, repartizată în şase mari capitole, se trec în revistă multiplele aspecte din cadrul biologiei microorganismelor producătoare, al cineticii reacţiilor enzimatice, biosintezei industriale a enzimelor şi sînt descrise diversele procese şi aparate utilizate în obţinerea industrială a enzimelor.

Capitolul 5 este rezervat în întregime problematicii biosintezei şi utilizării industriale a preparatelor enzimatice, iar ultimul capitol are în vedere tehnicile de imobilizare a enzimelor.

În primele pagini ale cărţii cei interesaţi pot afla date interesante în legătură cu biochimia enzimelor, a mutaţiilor genetice şi despre extraordinarele posibilităţi ale ingineriei genetice de a modifica structura genetică a microorganismelor producătoare de substanţe utile.

În capitolul care se referă la cinetica reacţiilor enzimatice autorii sînt preocupaţi să ofere cititorilor cît mai diverse şi mai actuale modele cinetice care ţin seama de factorii fizici şi chimici, care intervin în desfăşurarea reacţiilor enzimatice; timpul, temperatura, factorul de *p*H, concentraţiile de inhibitor şi de activator. Spre exemplificare autorii oferă un model de calcul pentru cinetica izomerizării enzimatice a glucozei la fructoză.

Biosinteza industrială a enzimelor cuprinde mai multe etape de elaborare: faza de laborator, faza de staţie-pilot şi faza de producţie industrială. Pentru inginerii proiectanţi prezintă un interes deosebit descrierea diverselor ecuaţii şi relaţii matematice care stau la baza proiectării bioreactoarelor industriale.

După cum este ştiut manevrarea microorganismelor şi a preparatelor enzimatice nu poate fi concepută fără a se ţine seama de procesele de sterilizare, aerare şi climatizare.

Autorii acordă un spaţiu larg acestor procese tehnologice, descriind procedee de sterilizare a aerului prin încălzire, prin filtrare, precum şi metodele de sterilizare a mediilor de biosinteză. Un interes aparte pentru inginerii tehnologi îl prezintă subcapitolul intitulat „Operarea industrială a reactoarelor de biosinteză".

Lucrarea sfîrşeşte cu o bibliografie selectivă cuprinzînd un număr de 32 de titluri de monografii. De asemenea este dată o listă cu principalele periodice consultate.

În concluzie, această lucrare reprezintă un îndreptar preţios pentru toţi inginerii chimişti, care se ocupă în prezent cu probleme de bioinginerie, precum şi pentru viitorii specialişti biochimişti, care se pregătesc în cadrul facultăţilor de tehnologie chimică.

FL. IORDACHE

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Perspective în domeniul energiei pe plan mondial

Datorită implicațiilor pe care le are în activitatea economică a tuturor statelor, criza energiei este una dintre problemele cele mai dezbătute atît în revistele de strictă specialitate, cît și în cele cu profil chimic, deoarece industria chimică este consumatoare atît de energie, cît și de resursele energetice cele mai solicitate, și anume hidrocarburi.

Analizele cele mai recente asupra problemei asigurării cu energie pe plan mondial duc la concluzia că omenirea nu trece, de fapt, printr-o criză reală de resurse energetice, în general, ci printr-o criză de hidrocarburi, care pe departe nu constituie singura sursă energetică. În sprijinul acestei afirmații stă faptul că rezervele mondiale de combustibili fosili, care constituie principala resursă energetică a omenirii, sînt în continuă creștere. Astfel, dacă la nivelul anului 1976 rezervele mondiale de combustibili fosili (cărbuni, șisturi, țiței, gaze etc.) au fost estimate la 40 mrd. t., echivalent țiței, la nivelul anului 1980 ele au crescut la 55 mrd. t., echivalent țiței și din studiile de prognoză bazate pe amplele activități de explorare ce s-au inițiat în ultimii ani rezultă că la nivelul anului 1982 acestea vor atinge 60 mrd. t echivalent țiței, iar la nivelul anului 1985 vor atinge 70 mrd. t echivalent țiței.

În această situație, o întrebare ce apare inerentă este de ce există totuși o criză energetică în prezent pe plan mondial? Analizînd evoluția economiei mondiale în ultimele patru decenii, răspunsul apare mai mult decît evident, și anume: omenirea a devenit în anii de după cel de-al doilea război mondial, mai mult decît oricînd altă dată, dependentă de țiței. Dezvoltarea economică a țărilor industrializate s-a bazat, s-ar putea spune acum, în prea mare măsură pe țiței, și în mod expres pe marile rezerve de țiței din Orientul Mijlociu, întrucît acesta era ușor de exploatat, ieftin și ușor de transportat. Abundența de țiței ieftin a permis o dezvoltare extrem de rapidă a transporturilor, care a avut un efect important asupra creșterii rapide a producției de automobile, camioane și avioane, dezvoltare ce a generat, la rîndul ei, creșterea producției de oțel și aluminiu. În ultimele patru decenii omenirea și-a dezvoltat într-un ritm susținut ramurile industriale energointensive, ca siderurgia și industria cimentului și, bazîndu-se pe acestea, industria prelucrătoare și construcțiile. În multe țări industrializate, și în mod special în cele vest-europene, în producerea căldurii și a energiei electrice cărbunele a fost treptat înlocuit cu țiței, iar ușurința cu care s-a obținut energia electrică din hidrocarburi și costul relativ redus al acesteia a încurajat crearea a numeroase întreprinderi producătoare de televizoare, frigidere, mașini de spălat, instalații de încălzire și răcire a aerului etc., și creșterea numărului de consumatori ai unor astfel de bunuri.

De aceea, afirmația că țările dezvoltate au devenit dependente de țiței nu apare de loc exagerată, situație în care actuala criză energetică ar putea fi denumită, mai exact, criza de hidrocarburi. Analizînd evoluția acesteia, ar trebui menționat faptul că ea a început, de fapt, în deceniul al șaptelea, cînd cel mai mare producător și consumator de țiței din lume, și anume S.U.A., a devenit importator. Această perioadă a coincis cu cea în care Japonia și țările industrializate vest-europene au încheiat practic trecerea întregii lor economii pe hidrocarburi, solicitînd cantități tot mai mari de țiței din țările Orientului Mijlociu și ale Africii. În aceste condiții, cererea de țiței a devenit tot mai mare, în anul 1973 prețul de export al țițeiului din țările OPEP crescînd de patru ori. Rezultatul acestui șoc a creat mari dificultăți economiei mondiale, dependentă în acea perioadă de țiței, dar a generat, pe de altă parte, ample acțiuni de cercetare pentru folosirea mai eficientă a energiei. Tot ca efect al creșterii prețului țițeiului, trebuie menționată ampla acțiune ce se desfășoară pe plan mondial, de valorificare a unor combustibili inferiori, a căror exploatare, în condițiile anterioare anului 1973, era ineficientă.

Creșterea prețului țițeiului a dus la o scădere a consumului mondial de țiței, care abia în anul 1978 a atins nivelul anului 1973. Prețul barilei de țiței ușor din zona golfului a crescut de la 1,50 dolari în deceniul al șaptelea la 10 dolari în 1973 și, respectiv, la 32 dolari în 1981. Întrucît costurile nu au crescut în aceeași proporție, s-a creat pe plan mondial un puternic dezechilibru financiar, cu efecte negative foarte intense asupra țărilor în curs de dezvoltare.

Această conjunctură i-a determinat pe mulți experți să aprecieze că în anii viitori volumul extracției de țiței pe plan mondial se va menține constant la nivelul actual. Această situație nu este considerată însă mulțumitoare, întrucît descoperirile de noi rezerve pe plan mondial în ultimii cinci ani sînt de ordinul a 15 mrd. barile/an, în timp ce consumul mondial de țiței este de ordinul a 18 mrd., barile/an. În ceea ce privește prognoza de perspectivă în legătură cu descoperirea de noi zăcăminte, părerile specialiștilor sînt diferite, ele înscriindu-se, totuși, în limitele de 12—18 mrd. barile/an. Oricum, noile zăcăminte sînt mai greu și mai costisitor de exploatat, costul țițeiului extras apropiindu-se tot mai mult de prețul acestuia. Cu toate acestea, țițeiul va continua să rămînă o resursă energetică importantă, mulți consumatori neputînd renunța la el (transporturile rutiere și aeriene, industria chimică etc.).

La nivelul anului 2000, se apreciază că consumul mondial de țiței se va menține la un nivel de 50 mrd. barile/zi, acoperind circa o treime din nevoile energetice ale omenirii, față de circa jumătate din nevoile energetice ale omenirii pe care le asigură în prezent.

O prognoză recent efectuată pentru țările capitaliste indică, în mrd. t țiței echivalent, necesarul acestora de combustibili fosili în ultimul pătrar al acestui veac, respectiv în perioada 1976—2000:

— cărbuni	343
— țiței	85
— gaze naturale	70
— șisturi bituminoase	30
— nisipuri bituminoase	27

Din datele prezentate rezultă că omenirea trebuie să se orienteze oricum spre alte resurse energetice decît țițeiul. În acest sens, folosirea energiei nucleare constituie una dintre căi. Dificultățile legate de depozitarea reziduurilor nucleare, precum și escaladarea costurilor centralelor nucleare au dus la situația ca vechile prognoze privind dezvoltarea energiei nucleare să nu se confirme în timp. Un exemplu în acest sens îl constituie proiectele de dezvoltare ale țărilor membre ale organizației OECD, efectuate în anul 1976, care prevedeau ca în anul 1985 14% din necesarul energetic al acestora să fie acoperit prin centrale nucleare.

În anul 1977, prin revizuirea programelor inițiale, ponderea energiei ce va fi obținută în centralele nucleare din aceste țări în anul 1985 a fost redusă la 9% din consumul acestora, iar în anul 1980, la numai 7%. Prognoze mai recente susțin că la nivelul anului 2000 puterea instalată a centralelor nucleare nu va depăși pe plan mondial pe cea a centralelor hidroelectrice respectiv 330 GW.

Realizarea unei asemenea puteri instalate implică construcția a circa 300 de centrale nucleare cu o putere instalată de 1—1,5 GW fiecare, în comparație cu 150 de centrale nucleare existente, cu puteri medii instalate mai mici.

În multe țări, specialiștii se orientează spre valorificarea superioară a cărbunilor, ale căror rezerve mondiale sînt estimate a fi de cel puțin patru ori mai mari decît cele de țiței. Dintre rezervele mondiale de cărbuni cunoscute în prezent, circa jumătate se află pe teritoriul Uniunii Sovietice și al Chinei, circa un sfert în S.U.A., iar restul, în principal, în Australia, Africa de Sud, India, Canada și R. F. Germania. Ca și în cazul energiei nucleare, o serie de considerente legate de protecția mediului înconjurător, și alți factori, ca prețul, precum și interese diferite pe plan local pot determina întîrzierea dezvoltării producției de cărbuni sub posibilitățile

tehnice actuale. Astfel, în S.U.A., dezvoltarea intensivă a utilizării cărbunilor în scopuri energetice a fost descurajată de reglementările legate de protecţia mediului înconjurător. Experţii apreciază, totuşi, că, cu toate dificultăţile întîmpinate în prezent în unele ţări în legătură cu extinderea utilizării cărbunilor, pînă la sfîrşitul acestui veac ele vor fi învinse, comerţul mondial de cărbuni urmînd a se tripla în comparaţie cu cel actual, deşi acest fapt reprezintă investiţii mari, atît în ceea ce priveşte exploatarea, cît şi transportul cărbunilor (căi ferate, porturi, nave eficiente etc.). Paralel, se apreciază că în aceeaşi perioadă se vor face importante progrese în privinţa tehnologiei de ardere a cărbunilor, în principal prin arderea lor în pat fluidizat, pentru îmbunătăţirea randamentelor energetice, şi prin epurarea gazelor de ardere, pentru a se reduce poluarea provocată de acestea. Arderea cărbunilor sub presiune, combinată cu valorificarea căldurii gazelor de ardere cu ajutorul turbinelor cu gaze, va duce, desigur, la o substanţială creştere a randamentelor energetice.

Datorită capacităţilor instalate existente, foarte mari în centralele termice care funcţionează cu păcură, se studiază, în paralel, folosirea acestora, cu mici modificări, la arderea cărbunelui pulverizat în amestec cu păcura, în vederea reducerii consumului de hidrocarburi, precum şi a volumului de investiţii.

Paralel cu aceste progrese se întrevede şi o dezvoltare a proceselor de lichefiere şi gazificare a cărbunilor care, aduse la un stadiu în care devin eficiente, vor permite reducerea consumului de hidrocarburi pentru amoniac, metanol, etilenă, hidrocarburi aromatice etc.

În ceea ce priveşte gazele naturale, producţia acestora pe plan mondial, exprimată în tone de ţiţei echivalent, reprezintă o treime din producţia de ţiţei, deşi rezervele mondiale de gaze naturale reprezintă patru cincimi din cea de ţiţei. Din aceste motive, specialiştii întrevăd o creştere simţitoare a consumului de gaze naturale în anii care urmează, atît drept combustibil industrial, cît şi casnic.

O importantă rezervă de gaze naturale există în ţările OPEP, în principal în Orientul Mijlociu, de unde ele sînt transportate la consumator sub formă lichefiată. Costul instalaţiilor de lichefiere, al vaselor pentru transportul gazelor lichefiate şi al instalaţiilor de depozitare şi vaporizare a lor în zonele de consum este încă mare, acesta fiind, de fapt, principalul motiv pentru care utilizarea acestora este încă relativ restrînsă, în comparaţie cu posibilităţile tehnice de realizare.

Se apreciază, totuşi, că pînă la sfîrşitul acestui secol, comerţul internaţional de gaze naturale va creşte considerabil.

În afara acestor resurse există mari posibilităţi de valorificare a energiilor neconvenţionale, ca: vîntul, soarele, valurile, hidrogenul produs fotosintetic cu ajutorul microorganismelor şi altele, pentru care mai sînt încă necesare cercetări în vederea reducerii costului lor. În prezent, costul acestora, exprimat în dolari pe barilă de echivalent ţiţei, în comparaţie cu cel al energiei provenite din resurse convenţionale, este următorul:

— Ţiţeiul uşor din Orientul Mijlociu	5
— Ţiţeiul din Marea Nordului	13
— Cărbunele indigen din nord-vestul Europei	25
— Cărbunele importat în nord-vestul Europei	12
— Produse din piroliza lemnului	35
— Gazele naturale în S.U.A.	13
— Gaze naturale obţinute prin sinteză pe căi biologice	37
— Energie solară	46

După cum rezultă din tabel, toate resursele neconvenţionale sînt încă foarte scumpe în comparaţie cu cele convenţionale. Cu toate acestea, pe plan mondial se apreciază că pînă la sfîrşitul secolului omenirea îşi va acoperi circa 5% din necesarul de energie din resurse neconvenţionale.

Şi pentru că actuala criză energetică este, aşa cum s-a văzut, o criză a ţiţeiului, această succintă analiză se va încheia cu perspectivele legate de obţinerea acestuia la nivelul actual de 50 mrd. barile/zi pînă la sfîrşitul acestui veac. Se apreciază că preţul ţiţeiului va continua să crească datorită, în principal, creşterii costurilor de extracţie. Astfel, la forajul din Marea Nordului, pe care îl face compania British Petroleum, se apreciază că investiţia specifică va atinge 26 000 dolari/barilă extrasă zilnic, faţă de numai 3 000 dolari/barilă extrasă zilnic, cît este în Kuweit. Metodele de recuperare secundară şi terţiară ce se vor aplica la majoritatea zăcămintelor exploatate şi epuizate prin procedeele convenţionale sînt, de asemenea, costisitoare. Într-o situaţie similară se află şi exploatarea zăcămintelor de ţiţeiuri grele, de nisipuri şi de şisturi bituminoase, toate exploatările noi de hidrocarburi implicînd investiţii mult mai mari decît cele existente. Această constatare duce la concluzia inerentă că omenirea trebuie să recurgă la o adevărată revoluţie tehnologică în vederea reducerii sensibile a consumului de energie. Pe această linie se vor folosi noi materiale termoizolante, în vederea diminuării pierderilor de căldură în industrie şi în locuinţe, şi se vor îmbunătăţi randamentele actuale ale motoarelor şi, în general, ale instalaţiilor industriale. Se consideră că se pot obţine economii importante în privinţa consumului de hidrocarburi destinat transportului rutier, prin reproiectarea motoarelor cu explozie şi chiar a autovehiculelor.

Pe de altă parte, industria de prelucrare a ţiţeiului va trece la un grad superior de valorificare a tonei de ţiţei prelucrat, în sensul obţinerii unor cantităţi tot mai mari de fracţiuni uşoare. Pe această linie, numai în ţările membre OECD, ar fi necesare, pînă în anul 1985, cel puţin 30 de instalaţii suplimentare de cracare catalitică, fiecare avînd o capacitate de prelucrare de 40 000 barile/zi, ceea ce ar reprezenta un efort de investiţii de 5—6 mrd. dolari. Există un oarecare scepticism în legătură cu realizarea acestui program, datorită efortului mare de investiţii. Chiar dacă acest program nu se va realiza integral pînă în anul 1985, el constituind o necesitate, va deveni în viitorul nu prea îndepărtat o realitate. Ţinînd seamă de faptul că, după părerea unor specialişti, avînd în vedere şi ritmul inflaţiei, preţul ţiţeiului va spori de şapte ori în perioada 1978—1990, industria de prelucrare a ţiţeiului se va orienta într-un ritm accelerat spre valorificarea tuturor fracţiunilor grele şi a subproduselor la fracţiuni uşoare, urmînd ca actualii consumatori de fracţiuni grele să renunţe la acestea în favoarea cărbunelui.

Hydroc. Proc. 5, 1981

M. L.

• tehnico-ştiinţifice

Un nou procedeu pentru fabricarea polipropilenei

Majoritatea procedeelor de obţinere a polipropilenei folosesc catalizatorii stereospecifici descoperiţi de Natta şi constînd dintr-un amestec de triclorură de titan şi clorură de dietilaluminiu.

În urmă cu şase ani, compania italiană Montedison, în colaborare cu compania japoneză Mitsui Petrochemical Industries, a pus la punct o nouă clasă de catalizatori pentru polimerizarea stereospecifică a propilenei, care permit obţinerea acestui produs în condiţii mult mai avantajoase. Noul catalizator este folosit în suspensii în hidrocarburi, ca şi în procedeele convenţionale, din următoarele motive:

— se asigură o calitate corespunzătoare a produsului finit;
— procedeul este îndeajuns de flexibil pentru a permite obţinerea oricărui tip de homo- sau copolimer.

Noul procedeu decurge în condiţii de lucru relativ blînde, temperatura de lucru variind între 65 şi 80°C, iar presiunea de lucru între 6 şi 15 at. Instalaţia folosită este relativ simplă şi necesită un număr redus de utilaje. Ea constă dintr-un reactor prevăzut cu dispozitiv de amestecare, destinat preparării catalizatorului, un reactor de polimerizare, un vas pentru degazarea polimerului rezultat, o centrifugă pentru separarea produsului finit de polimerii atactici şi de solvenţi,

precum și dintr-o instalație de uscare și peletizare a produsului finit.

Din reactorul de preparare a catalizatorului, acesta este trimis cu ajutorul unei pompe în reactorul de polimerizare, unde se introduc, în paralel, solventul și propilena. Polimerul format este introdus în vasul de degazare, din care acesta se separă de propilena nereacționată, care se reintroduce în reactorul de polimerizare. Polipropilena brută este supusă centrifugării pentru separarea polimerului atactic și a solventului, care se recuperează. După centrifugare, polipropilena este trimisă într-un buncăr, de unde se alimentează instalația de uscare și peletizare, unde polimerului i se adaugă aditivi. În comparație cu instalațiile de polimerizare ce folosesc catalizatori convenționali, instalațiile ce folosesc noul catalizator Montedison prezintă următoarele avantaje:

— secția de spălare a polimerului a fost în întregime eliminată, întrucît, datorită activității foarte ridicate a catalizatorului, conținutul în titan al polimerului nu depășește 3 p.p.m.;

— instalația de recuperare a solventului este simplificată și redusă la o singură coloană de distilare, întrucît este evitată spălarea polimerului cu apă și alcool;

— eliminarea fazei de spălare a polimerului elimină la rîndul ei problema purificării apelor de spălare, iar eliminarea apei de proces duce la reducerea consumului de abur în proces.

În cazul unei instalații de polipropilenă cu o capacitate de producție de 80 000 t/an, costul instalației prin noul procedeu reprezintă 80% din costul unei instalații de capacitate egală, folosind procedeele convenționale. Reducerea volumului de investiții se datorește, în principal, faptului că în noul procedeu nu mai sînt necesare instalațiile de spălare a polimerului și de recuperare chimică a catalizatorului.

În ceea ce privește costul polipropilenei obținute, autorii noului procedeu afirmă că acesta permite realizarea polimerului cu o reducere a costurilor cu 10%, față de procedeele convenționale, ca urmare a reducerii consumurilor specifice de materii prime, utilități și manoperă.

În tabelul de mai jos se indică comparativ consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de polipropilenă:

Tabelul 1

Materii prime	Procedee convenționale	Procedeul Montedison
Propilenă, kg	1090	1040
Solvent kg	20	12
Catalizatori,	16	16
Aditivi și chimicale, $	14	12
Alcool, kg	4	—
Abur, t	3,0	1,0
Energie electrică, kWh	650	550
Apă de proces, m³	2	—
Apă de răcire, m³	400	175
Azot, Nm³	80	50

Autorii noului procedeu afirmă, de asemenea, că, în comparație cu polipropilena obținută prin procedeele convenționale, produsul obținut prin noul procedeu este superior calitativ, atît din punctul de vedere al prelucrării, cît și al performanțelor produselor prelucrate. Datorită faptului că polipropilena obținută prin procedeul Montedison este la aceeași temperatură de prelucrare mai fluidă decît cea obținută prin procedeele convenționale, prelucrarea ei se face cu costuri mai mici. Polipropilena obținută prin procedeul Montedison se injectează mai ușor și într-un timp mai scurt, reducînd cheltuielile de injecție. De asemenea, se menționează faptul că această polipropilenă are proprietăți optice superioare, o rigiditate mai mare și o stabilitate dimensională îmbunătățită.

Pe baza acestui procedeu, acum trei ani au fost puse în funcțiune primele două instalații industriale, și anume una la Brindisi, în Italia, și una la Chilea, în Japonia. La începutul anului 1980 au mai fost puse în funcțiune încă două instalații, și anume una în Belgia, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an (de două ori mai mare decît cea din Italia), și una în S.U.A., cu o capacitate de producție de 160 000 t/an. De asemenea, companiile Montedison și Mitsuri Petrochemical au cedat licențe și la alte companii ca, de exemplu, Chemie Linz, Arco Polymers și El Paso.

Hydroc. Proc. nr. 5, 1981 M. L.

Progrese obținute în polimerizarea în masă a clorurii de vinil

Polimerizarea clorurii de vinil decurge prin numeroase procedee, în funcție de proprietățile dorite ale polimerului obținut, dar ele pot fi grupate în următoarele două mari categorii:

— polimerizarea monomerului în absența apei sau a oricărui solvent, denumită uzual polimerizarea în masă;

— polimerizarea în prezența apei, în emulsie sau în suspensie.

În procedeele de polimerizare în masă, procesul decurge cu ajutorul radicalilor liberi formați în prezența unui peroxid organic solubil în monomer, care are rolul de inițiator. Întrucît monomerul are un punct de fierbere relativ coborît (—13,4°C), procesul decurge sub presiune. Polimerul rezultat fiind insolubil în monomer, el precipită pe măsură ce se formează. Granulele de polimer, în formă inițială, transparente, devin în cursul procesului de polimerizare opace și, în final, lăptoase. În funcție de sistemul de amestecare adoptat, se obțin granule cu un diametru final de 100—150 μ.

Prima instalație pentru polimerizarea în masă a fost pusă în funcțiune în Franța în anul 1951, folosind un reactor rotativ de 12 m³, în care polimerizarea decurgea într-o singură fază. Proprietățile polimerului obținut au fost mediocre, datorită unei dispensări foarte largi a mărimii granulelor. Cercetările privind îmbunătățirea calității polimerului obținut prin polimerizarea în masă și necesitatea valorificării căldurii de polimerizare au dus la perfecționarea procedeului, trecîndu-se la polimerizarea în două trepte, în anul 1962. În acest nou procedeu, granulele se formează în faza lichidă de monomer și cresc apoi în faza de pulbere, fiecare fază decurgînd în alt reactor, întrucît condițiile de amestecare sînt diferite în fiecare fază.

Formarea granulelor, respectiv așa-numita fază de prepolimerizare, decurge sub o amestecare violentă, realizată într-un reactor vertical, echipat cu o turbină cu palete verticale plane. Particulele rezultate în această fază sînt de mărime omogenă, diametrul lor fiind cu atît mai mic, cu cît amestecarea este mai intensă. Cînd gradul de conversie al monomerului lichid în polimer a atins 7—8%, granulele formate sînt îndeajuns de adezive pentru a permite transferul lor în al doilea reactor, în care are loc terminarea polimerizării. Reactorul de polimerizare poate fi vertical sau orizontal și este astfel conceput încît să amestece pulberea de granule cu viteză redusă. Din experimentările practice a rezultat că în prepolimerizator trebuie introdusă numai jumătate din cantitatea de monomer supusă polimerizării, cealaltă jumătate fiind introdusă în reactorul de polimerizare. Întrucît durata de prepolimerizare este mult mai redusă decît polimerizarea finală, un prepolimerizator este folosit pentru alimentarea simultană a 4—5 polimerizatoare.

Deoarece reacția de polimerizare este exotermă, căldura de reacție este preluată și controlată atît cu ajutorul mantalelor de încălzire—răcire, cît și cu ajutorul unor condensatoare cu care sînt echipate ambele reactoare.

Pentru realizarea fazei de prepolimerizare, în care mediul de reacție are în final o viscozitate relativ redusă, pot fi utilizate reactoarele convenționale verticale cu dispozitiv de amestecare de tip turbină, descrise anterior. În faza de polimerizare, însă, are loc o schimbare substanțială a structurii masei, aceasta devenind pulverulentă, cînd gradul de conversie al monomerului în polimer atinge 25%. De aceea, în această fază dispozitivul de amestecare trebuie adaptat la amestecarea pulberilor, folosind viteze de rotație mici.

Iniţial s-au folosit pentru această fază reactoare cilindrice orizontale fixe, echipate cu dispozitive de amestecare cu palete tangente la peretele reactorului. Reactoarele de acest tip au avut iniţial capacitatea de 16 m³ la un prepolimerizator de 8 m³, şi au ajuns pînă la capacitatea de 50 m³ la un prepolimerizator de 30 m³. Acest procedeu a fost aplicat industrial cu reactoare de polimerizare orizontale de către 16 companii. Cu toate acestea, în ultimul timp s-a recurs la utilizarea de reactoare verticale de polimerizare, care permit o golire mai rapidă a şarjei şi o mai bună şi mai rapidă curăţire de pulberi, după terminarea şarjei, ştiut fiind faptul că orice urmă de pulbere de polimer de la o şarjă anterioară deteriorează calitatea polimerului rezultat din şarja următoare.

De asemenea, reactoarele verticale mai prezintă şi avantajul unui control mai uşor al temperaturii în timpul procesului. Ca urmare a acestor avantaje, începînd din anul 1978, după încheierea cercetărilor în fază-pilot, s-a trecut la folosirea de reactoare verticale de polimerizare, cu un volum de pînă la 50 m³.

După ce masa de reacţie a fost transferată din prepolimerizator în polimerizator, consistenţa ei evoluează de la o fază lichidă la o masă vîscoasă şi apoi la o masă pulverulentă. Pentru a asigura o amestecare omogenă de-a lungul întregii evoluţii menţionate, reactorul de polimerizare este echipat cu două sisteme de amestecare coaxiale independente, şi anume unul de tip ancoră pe fundul reactorului, acţionat de un reductor montat sub reactor, şi unul de tip şnec, acţionat de un reductor montat pe capacul reactorului. Ambele amestecătoare sînt echipate cu sisteme de răcire. Căldura de polimerizare a clorurii de vinil de 370 kcal/kg trebuie preluată pentru menţinerea constantă a temperaturii de reacţie, în vederea obţinerii unui polimer omogen şi cu o stabilitate termică satisfăcătoare. Aceasta se face cu ajutorul apei de răcire (25—30°C) atît în mantaua reactoarelor, cît şi în condensatoare.

Din măsurătorile făcute rezultă că din întreaga cantitate de căldură degajată circa 60% sînt preluate cu ajutorul condensatoarelor, 30% prin mantalele reactoarelor şi circa 10% prin dispozitivele de amestecare.

O instalaţie de polimerizare în masă care foloseşte acest procedeu este echipată cu un prepolimerizator de 30 m³ şi cu 5 reactoare de polimerizare de cîte 50 m³ fiecare, pentru a produce 105 000 t policlorură de vinil pe an, ceea ce înseamnă o productivitate de 375 t policlorură de vinil pe an şi metru cub de reactor, la o durată de funcţionare de 8 400 ore/an. Reactorul de prepolimerizare este confecţionat din oţel inoxidabil, ca şi turbina de amestecare, a cărei viteză poate varia între 50 şi 250 rot. min. Reactorul de prepolimerizare este alimentat cu un amestec de clorură de vinil proaspătă şi reciclată. După introducerea iniţiatorului şi a aditivilor necesari polimerizării, oxigenul este evacuat, iar amestecul este agitat şi încălzit rapid la temperatura de lucru aleasă, care odată atinsă, este apoi menţinută constant. Cînd gradul de conversie al monomerului în polimer atinge 7—10%, întregul conţinut din prepolimerizator este transferat gravitaţional sub presiune într-unul din reactoarele de polimerizare, după care prepolimerizatorul este spălat cu o mică cantitate de monomer şi apoi este folosit pentru o altă şarjă de prepolimerizare.

Durata completă a unei şarje de prepolimerizare durează mai puţin de o oră şi jumătate. Dacă nu există disponibil nici un reactor de polimerizare în care şarja din prepolimerizator să fie descărcată, prepolimerizatorul este în mod automat răcit sub amestecare continuă, pentru oprirea reacţiei de polimerizare.

În reactorul de polimerizare, înainte de începerea unei şarje noi, se creează vid; apoi se introduce o cantitate determinată de monomer, împreună cu iniţiatorii necesari. În această masă se introduce, în continuare, şarja din prepolimerizator. Pentru eliminarea oricăror urme de oxigen din reactor, înainte de începerea şarjei, se supune evaporării o mică cantitate de monomer lichid. Gradul de conversie al monomerului în polimer atinge 70—85%, durata unei şarje fiind de 3—4 ore, în funcţie de calitatea dorită a polimerului. Procesul este oprit prin degazarea monomerului neconvertit, care este condensat şi reciclat.

Monomerul rezidual este recuperat prin degazarea directă a reactorului de polimerizare, operaţie ce elimină necesitatea unui sistem special de degazare. Procesul de degazare decurge, de fapt, în trei etape:

— degazarea directă, ce constituie prima etapă şi care durează pînă cînd se realizează un echilibru între presiunea din reactor şi cea din condensatoarele de recuperare;

— degazarea sub vid, în care pulberea din reactor este supusă unui vid, cu o presiune remanentă de 100 tori;

— readucerea polimerului la presiune atmosferică cu ajutorul unui curent de azot sau cu vapori de apă.

În timpul tuturor acestor trei faze pulberea de polimer este ţinută caldă sub temperatură controlată. În funcţie de calitatea dorită a polimerului, durata totală de degazare durează între o oră şi jumătate şi trei ore.

Polimerul degazat în reactorul de polimerizare este evacuat sub amestecare şi cu ajutorul unui transportor pneumatic este trimis la un separator cu site, unde are loc separarea granulelor în două calităţi:

— polimer de gradul A, la care mărimea particulelor este normală şi care reprezintă, în general, peste 97% din producţie;

— particulele mai mari (nu mai mult de 3% din producţie), care sînt supuse măcinării şi sortării. Acestea pot fi folosite ca atare pentru obţinerea de produse rigide sau trecute ca polimer de gradul B, pentru produse plastifiate.

O problemă foarte importantă în realizarea unei calităţi superioare a polimerului este cea a curăţirii reactorului după fiecare şarjă, întrucît urme de polimer de la o şarjă anterioară nu permit degazarea lor. În scopul curăţirii corespunzătoare a reactorului se folosesc dispozitive hidraulice de înaltă presiune, echipate cu duze rotative, care se introduc în reactor pe toată înălţimea acestuia. Apa de spălare este filtrată şi reciclată. Condensatoarele sînt curăţate în mod separat. Durata spălării unui reactor durează 15 min, urmată de uscare, a cărei durată este tot de 15 min.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de policlorură de vinil sînt următoarele:

— clorură de vinil monomer,	t/t	1,022;
— energie electrică,	kWh/t	286;
— abur,	kg/t	800.

La un cost al monomerului de 380 dolari/t, al energiei electrice de 2,65 cenţi/kWh şi a aburului de 11 dolari/t, costul total al tonei de policlorură de vinil revine, prin acest procedeu, la 537,2 dolari/t, iar costul unei instalaţii de 105 000 t/an policlorură de vinil este estimat la 50 mil. dolari.

Hydroc. Proc. nr. 5, 1981. M. L.

Tendinţe în fabricarea acidului azotic concentrat

Instalaţiile convenţionale pentru fabricarea acidului azotic prin absorbţia bioxidului de azot în apă duc la un acid cu o concentraţie de 55—68%, distilările uzuale nepermiţînd obţinerea unui acid azotic mai concentrat de 69%, concentraţie la care acidul azotic formează cu apa un amestec azeotrop. Pentru procesele de nitrare este necesar un acid azotic de concentraţie mai mare (pînă la 97%), care se obţine industrial prin două mari grupe de procedee:

— procedee de concentrare indirectă;

— procedee de concentrare directă.

Printre procedeele de concentrare indirectă, cele mai răspîndite folosesc acidul sulfuric concentrat (procedeul Schott-Yena, procedeul Chemetics etc.). În aceste procedee se porneşte de la un acid azotic de 55%, care se supune concentrării în trei faze, şi anume:

— preconcentrare pînă la un acid azotic de 67%;

— concentrare pînă la un acid azotic de 99%;

— reconcentrarea acidului sulfuric.

Operaţia de preconcentrare decurge într-o instalaţie alcătuită dintr-o coloană de rectificare cu umplutură, un preîncălzitor şi un evaporator, o secţie de stripare şi o coloană de con-

centrare cu condensator de reflux. Acidul azotic supus concentrării este introdus la o concentrație de minimum 55%. În această instalație se separă circa 40% din conținutul de apă al acidului azotic.

Din instalația de preconcentrare, acidul azotic este trimis prin intermediul unui separator-tampon în instalația de concentrare, echipată cu coloane și schimbătoare de căldură din tantal. În această instalație acidul azotic este amestecat cu acid sulfuric concentrat. Acidul sulfuric părăsește instalația la temperaturi variind între 140 și 150°C și la o concentrație de 69%. Pentru reconcentrarea acestuia, acidul sulfuric diluat este supus unei concentrări în vid (presiune remanentă 0,08 bari).

Acidul azotic rezultat din instalație la o concentrație de 99% este răcit și degazificat cu ajutorul unui curent de aer, ce trece apoi printr-o coloană de absorbție, în care oxizii de azot sînt absorbiți într-o soluție de acid azotic.

Un alt procedeu de concentrare indirectă a acidului azotic folosește ca deshidratant o soluție de azotat de magneziu. Acest procedeu, denumit Maggie, a fost industrializat în urmă cu 25 de ani și constă din amestecarea acidului azotic de 60—70% concentrație cu o cantitate determinată de soluție concentrată de azotat de magneziu și din trecerea acestui amestec printr-o coloană de deshidratare. Pe la partea superioară a coloanei se evacuează vaporii de acid azotic, care sînt condensați și răciți.

Soluția diluată de azotat de magneziu ce se evacuează pe la baza coloanei este reconcentrată printr-un evaporator sub vid și refolosită. Consumul de utilități pe tona de acid azotic de 98%, în cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 60 t/zi acid azotic, sînt următoarele:

— energie electrică, kWh 30;
— abur de 17,6 at, t 3,3;
— abur de 10,5 at, t 3,5;
— apă de răcire, m³ 3 200.

Din grupa de procedee de concentrare directă, cele mai importante sînt procedeele de sinteză directă și cele de distilare a acidului superazeotropic.

Unul dintre cele mai vechi procedee de sinteză directă este procedeul Hoko, în care vaporii de amoniac sînt amestecați cu aer și introduși în reactor, unde în prezența catalizatorului de platin-rodiu se formează oxizi de azot. Aceștia sînt răciți de la temperatura de 850°C, cu cît ies din reactor, la 30—40°C, cu recuperarea căldurii. Apoi oxizii de azot sînt comprimați la 1,65 at, răciți din nou și introduși într-o nouă instalație de oxidare, în care oxidul de azot este oxidat la bioxid de azot. Procesul de oxidare a oxidului de azot are loc în prezența aerului și acidului azotic. Apa rezultată din reacția dintre acidul azotic și oxidul de azot se condensează, și în contact cu acidul azotic concentrat îl diluează la 70%; acest acid se separă pe la baza oxidatorului final. Bioxidul de azot rezultat este răcit și apoi absorbit în acid azotic concentrat de 99%. Datorită temperaturii coborîte la care se lucrează, bioxidul de azot se găsește sub formă de dimer. Separarea acestora de acidul azotic în care se află se realizează prin rectificare. Bioxidul de azot obținut astfel este amestecat cu oxigen și acid azotic concentrat în autoclave, la presiunea de 50 at, cu formare de acid azotic.

În procedeul Uhde, care este similar procedeului Hoko, separarea bioxidului de azot din acidul azotic se realizează nu prin stripare, ci prin distilare. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid azotic 100% într-o instalație de 150 t acid azotic pe zi sînt următoarele:

— amoniac, kg		282
— oxigen, Nm³		125
— energie electrică:	— pentru concentrare, kWh	135
	— pentru răcire, kWh	120
	— pentru oxigen, kWh	30
— apă de răcire:	— pentru concentrare, m³	125
	— pentru instalația de răcire, m³	75
— abur debitat în rețea, t		0,6

Compania japoneză Sumitomo a pus la punct două procedee pentru obținerea acidului azotic concentrat, și anume unul în care se folosește o singură presiune în instalație și unul în care se folosesc două presiuni în instalație. În primul procedeu, atît oxidarea amoniacului, cît și celelalte faze decurg la presiunea de 8—9 at. În cel de-al doilea procedeu, numai oxidarea oxidului de azot la bioxid de azot decurge la presiunea de 8—9 at, fazele anterioare avînd loc la presiunea atmosferică.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid azotic concentrat (minimum 98%) în cele două procedee sînt următoarele:

	Procedeul cu o singură presiune	Procedeul cu două presiuni
— amoniac, kg	288	283
— catalizator, mg	250 (fără recuperare)	60
— abur de 42 at, t	0,200	0
— apă de răcire, m³	220	220
— energie electrică, kWh	55	345
— combustibil, kg	38	—

O comparație între cele două procedee duce la concluzia că ele sînt practic similare, consumul ridicat de energie electrică ce apare la al doilea procedeu fiind compensat de consumul de combustibil și de abur de la primul procedeu.

Procedeul Peroxid pus la punct de compania britanică Humphreys & Glasgow se deosebește de cele anterioare prin faptul că atît oxidarea oxidului de azot la bioxid de azot, cît și absorbția acestuia au loc în același utilaj, care este o coloană de oxidare—absorbție cuprinzînd trei compartimente. Acidul azotic diluat, amestecat cu oxigen și bioxid de carbon, este introdus în reactor, de unde rezultă un acid azotic de 85—87%. Acesta este concentrat la 98—99% într-o coloană de distilare. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid azotic sînt următoarele:

— amoniac, kg	287
— abur de 46,5 at, t	2,1
— energie electrică, kWh	11
— apă de răcire, m³	180
— catalizator, mg	180 fără recuperare.

Dintre procedeele de distilare a acidului superazeotropic, cele mai răspîndite sînt procedeele Sabar și Espindesa. În procedeul Sabar, concentrarea acidului azotic decurge prin absorbția bioxidului de azot într-un acid azeotropic (68% acid azotic) formînd un acid superazeotropic, cu o concentrație de 73—74%. Bioxidul de azot dizolvat în acidul superazeotropic este evacuat prin suflare cu aer. Acidul astfel degazat este concentrat sub vid pînă la atingerea unei concentrații de 99%. Acidul azotic azeotropic care se separă cu acest prilej este reciclat.

În procedeul Sabar oxidarea oxidului de azot la bioxid de azot are loc într-o coloană, la presiunea de 10 at.

Consumurile specifice ale materiei prime și utilități prin cele două procedee, sînt următoarele:

	Procedeul Sabar	Procedeul Espindesa
— amoniac, kg	285	283
— catalizator, mg platin,	65	60
— energie electrică, kWh	280	360
— abur, t	0,3	0
— apă de răcire, m³	220	280

Nitrogen febr, 1981

L. B.

Noi medicamente

Merrel Dow, filiala farmaceutică a Societăţii Dow, a elaborat în laboratoarele de cercetare din Strasbourg noi produse medicamentoase.

Unul dintre aceşti compuşi, difluormetilornitina, inhibitor de enzimă, pare să fie eficient pentru blocarea creşterii celulelor canceroase, în special în leucemie. Se pare, de asemenea, că poate inhiba creşterea celulelor prostatei, precum şi cea a paraziţilor care dau naştere la boala somnului la oameni.

Cercetătorii de la Merrel Dow au studiat şi alţi inhibitori de enzime potenţiali, printre care şi unul care ar fi eficient în tratamentul unor boli nervoase — epilepsie, schizofrenie, dischinezii tardive.

Informations Chemie nr. 214, iun. 1981,

L. B.

Utilizarea industrială a enzimelor

Enzimele, proteine macromoleculare care posedă o activitate catalitică, sînt molecule nestabile. Daniel Thomas şi echipa de cercetători de la Laboratorul de tehnologie enzimatică din Compiège au pus la punct o metodă care permite stabilizarea funcţiilor enzimei şi transformarea lor în instrumente utilizabile industrial. Această metodă constă în introducerea „artificial" a enzimelor în membrane, obţinîndu-se astfel o stabilizare a activităţii lor catalitice. Enzimele astfel tratate pot fi apoi utilizate în reacţii continue în industriile agroalimentare, farmaceutică, chimică, pentru care procedeele chimice sau microbiologice necesită un consum important de energie. Reacţiile care au loc la temperaturi şi presiuni foarte ridicate pot astfel fi înlocuite printr-un procedeu enzimatic care decurge la presiuni şi temperaturi ambiante. Această nouă metodă permite utilizarea enzimelor în condiţiile cele mai bune şi în domenii unde ele nu au fost încă utilizate. Ele permit, de asemenea, imobilizarea şi stabilizarea funcţiilor biologice complexe multienzimatice.

Informations chimie, nr. 214, iun. 1981,

L.B.

Îndepărtarea SO_2 din gazele reziduale

Există o varietate de procedee pentru îndepărarea bioxidului de sulf din gazele reziduale. În spălarea umedă, se utilizează un nămol sau o soluţie alcalină pentru a spăla gazele reziduale şi bioxidul de sulf este îndepărtat, ca rezultat al reacţiei sale cu soluţia de spălare. Soluţiile de spălare pot fi: hidroxidul de calciu, carbonatul de calciu şi hidroxidul de sodiu. Cînd se utilizează hidroxid de sodiu, se formează sulfit sau bisulfit de sodiu, şi soluţia de spălare epuizată trebuie să fie oxidată înainte de a fi evacuată.

Sulzen Brothers Ltd a pus la punct un reactor gaz—lichid în care se poate realiza această oxidare. Reactorul are o manta cilindrică cu un fund plan şi capac conic şi un tub de tiraj interior, care conţine elemente Sulzer de amestecare statică; de asemenea, se poate adăuga reactorului un schimbător de căldură. Gazul de oxidare (aerul) şi soluţia de spălare epuizată sînt injectate prin distribuitoare, direct în dispozitivul de amestecare statică. Spre vîrful reactorului gazul este dispersat în bule fine, care au un transfer de masă caracteristic, bun. Datorită diferenţei de densitate dintre lichidul din spaţiul inelar al reactorului şi amestecul gaz—lichid din tubul de tiraj, se realizează o recirculare mare în reactor. Se obţine o oxidare completă datorită contactului bun dintre fazele gazoasă şi lichidă din reactor. Nu sînt necesare pompe pentru recircularea soluţiei şi, deoarece nu există alte părţi mobile, costul de întreţinere a reactorului este scăzut.

Reactorul de oxidare poate fi construit din diferite materiale, ca, de pildă, oţelul inoxidabil (tip 316L), oţelul carbon şi răşinile epoxidice armate cu fibre de sticlă. Elementele de amestecare statică sînt, de obicei, fabricate din PVC dur sau polipropilenă, iar tuburile de injecţie, din oţel inoxidabil.

Sulphur, nr. 153, mart-apr. 1981,

L.B.

Recuperarea uraniului

Pentru recuperarea uraniului din acidul fosforic de cale umedă se utilizează industrial extracţia cu solvent. Există o varietate de solvenţi organici sau amestecuri de solvenţi care au fost utilizaţi în acest scop. Astfel, într-un proces în două trepte s-a utilizat un amestec de acizi mono- şi dioctilfenilfosforici în prima treaptă şi un amestec sinergetic de acid di-(2-etilhexil) fosforic şi oxid de trioctilfosfină, în a doua treaptă.

Totuşi, societatea Prodeco a pus la punct un nou procedeu, care este aparent mult mai simplu şi care utilizează un acid alchilpirofosforic pentru extragerea uraniului din acid fosforic într-o singură treaptă. Una din trăsăturile principale ale acestui procedeu este recuperarea uraniului direct din extractant în forma dorită (U_3O_8; turtă galbenă); uraniul este recuperat normal din extractant, iniţial ca tetrafluorură de uraniu, care este tratată în continuare pentru a da turta galbenă.

S-a utilizat o instalaţie-pilot la scară de laborator pentru a demonstra procesul, materialul de alimentare fiind un acid fosforic negru cu 29% P_2O_5. Această instalaţie a fost, de asemenea, utilizată pentru a recupera uraniul din acid mai concentrat (45% P_2O_5).

Se presupune că acest procedeu va fi mai atractiv din punct de vedere economic, datorită reducerii costului de investiţie şi de exploatare. De asemenea, procedeul poate fi aplicat şi la recuperarea uraniului din acid fosforic produs din roci fosfatice, care au un conţinut mai mic de uraniu.

Phosphorus and Potassium, nr. 113, mai-iun. 1981

L,B

•cooperare-dezvoltare

În Turcia, la Ceyan, a intrat în funcţiune un complex de îngrăşăminte mixte de 330 000 t/an. De asemenea, au mai fost terminate o instalaţie de MAP şi una de granulare. Instalaţiile pot fi adaptate să producă diferite tipuri de îngrăşăminte mixte, utilizînd ca materii prime uree şi MAP pulbere. Produsul principal pe care se bazează producţia va fi de tip 20—20—0.

Nitrogen nr. 132, iul. aug. 1981, L.B.

În Mexic, la Cosoleacaque, a intrat în funcţiune o instalaţie de amoniac de 1 500 t/zi, a societăţii Pemex, a doua urmînd să fie gata în a doua jumătate a anului 1981. Producţia noilor instalaţii va face să crească exportul de amoniac al societăţii Pemex la 1 mil. t.

Nitrogen, nr. 132, iul. aug. 1981, L.B.

Societatea Gujarat State Fertilizer Co. (GSFC) din India a anunţat un program masiv de diversificare. Unul dintre cele mai importante proiecte este cel al instalaţiei de melamină, de 5 000 t/an. Materia primă principală pentru producerea melaminei este ureea. Amoniacul şi bioxidul de carbon, care se obţin ca produse secundare, vor fi reciclate. Know-how-ul, tehnologia şi echipamentul pentru instalaţie au fost furnizate de Vöest-Alpine din Austria. Alte proiecte prevăzute în programul de diversificare includ o instalaţie pentru obţinerea a 4 000 t/an diverse tipuri de nylon-6 din caprolactama produsă de societate şi o instalaţie de acid sulfuric.

Nitrogen, nr. 132, iul. aug. 1981, L.B.

O nouă instalaţie de acid sulfuric, de 33 000 t/an, a societăţii AGIP SpA din Italia, a intrat în funcţiune la Ferrandina, provincia Matera. Instalaţia se bazează pe hidrogenul sulfurat care derivă din gazele naturale şi utilizează tehnologia Monsanto cu contact simplu. La acest complex capacitatea de producţie a acidului sulfuric a crescut în prezent la 93 000 t/an.

Sulphur nr. 153, mart. apr. 1981, L.B.

Secţia de substanţe chimice speciale a societăţii Rhône-Poulenc a anunţat extinderea instalaţiei sale de acid sulfuric, ceea ce va reprezenta o creştere a capacităţii cu 20%. Instalaţia, care produce în mod curent 13 000 t/an, va deveni cea mai mare din lume în acest domeniu.

European Chemical News 37, nr. 989, 1981. L.B.

Societatea Seapa din Tunisia a ales procedeul Kaltenbach Thuring pentru instalaţia de azotat de amoniu, care va fi construită în Gabes, lîngă instalaţiile de acid azotic şi de îngrăşăminte de azotat de amoniu, care sînt în construcţie. Toate instalaţiile sînt prevăzute să intre în funcţiune în acest an, iar Kaltenbach Thuring va furniza o tehnologie pe baza căreia instalaţia va produce 50 t/zi granule cu pori mari.

European chemical News, 37, nr. 989, 1981. L.B.

În Elveţia, Societatea Lonza va extinde instalaţiile de azotat de amoniu şi de calciu, de 29 000 t/an N, şi de acid azotic, de 90 000 t/an, datorită cererilor crescute pe piaţa internă. Consumul de azotat de amoniu şi calciu a crescut mereu din 1974, în 1979/1980 ajungînd la peste 32 000 t N.

Nitrogen, nr. 131, mai-iun. 1981, L.B.

Complexul de îngrăşăminte şi produse agrochimice Barton-on-Humber al Societăţii Albright and Wilson din Anglia va extinde instalaţia de acid azotic cu 25%, respectiv de la 210 la 270 t/zi. De asemenea, capacitatea utilajelor de depozitare se vor dubla la 6 000 t soluţie acid azotic. Ca rezultat va fi posibilă o producţie continuă a instalaţiei de granulare a cărei potenţial de producţie va creşte de asemenea.

Nitrogen, nr. 131, mai-iun. 1981. L.B.

Extinderea proiectată de societatea Chevron Chemical Co. la Fort Madison în S.U.A. a fost terminată şi instalaţia de acid azotic suplimentară, de 135 000 t/an, a intrat în funcţiune la începutul acestui an. Capacitatea totală de acid azotic a acestui complex este în prezent de 217 000 t/an HNO_3 100%. De asemenea, o instalaţie de azotat de amoniu şi uree de 150 000 t/an a fost dată în funcţiune în aceeaşi perioadă, iar instalaţia de NPK de 200 000 t/an a fost prevăzută să intre în funcţiune în iunie 1981.

Nitrogen, nr. 131, mai-iun. 1981. L.B.

Societatea Industries Petroquimica Patalelagro (Impagro) din Argentina a proiectat extinderea în acest an a instalaţiei de îngrăşăminte cu azot. Astfel, va construi o instalaţie de uree de 495 000 t/an şi una de azotat de amoniu de 102 000 t/an şi de asemenea, utilajele necesare pentru obţinerea de amoniac. De asemenea, se va construi o instalaţie de caprolactamă de 33 000 t/an, obţinîndu-se totodată, ca produs secundar, 60 000 t/an sulfat de amoniu.

Nitrogen, nr. 131, mai-iun. 1981, L.B.

Societăţile National Fertilizers Ltd. (NFL) şi International Fertilizer Development Council vor da în funcţiune în India, la Nangal, o instalaţie de supergranule de uree, cu o capacitate de 152 000 t/an N. Avantajul supergranulelor, faţă de granulele mai mici, constă în pierderi mai mici de azot, estimate la 30—50% din cantitatea de azot utilizată. De asemenea, NFL va da în funcţiune, în anul 1982, o instalaţie de îngrăşăminte lichide, care vor fi comercializate sub denumirea de „Ankur". Acest îngrăşămînt va conţine 32% N şi va fi mai ieftin decît azotatul de amoniu şi calciu.

Nitrogen, nr. 131, mai-iun. 1981, L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Proprietăţile de adsorbţie ale sitelor moleculare bogate în siliciu. Caracteristic pentru sitele moleculare bogate în siliciu sînt stabilitatea termică pînă peste 1000°C, cît şi rezistenţa faţă de acţiunea vaporilor de apă (chiar la temperaturi mai ridicate) şi a acizilor. Ca urmare a acestor proprietăţi, sitele moleculare bogate în siliciu ar trebui să fie adecvate pentru procesele de adsorbţie industriale. În lucrarea lor, autorii au studiat, pe un tip de faujasită, modificarea interacţiunilor adsorbant-adsorbat în dependenţă de raportul SiO_2/Al_2O_3. Pentru comparaţie, s-au efectuat măsurători şi pe sita moleculară silicalit. Adsorbtivii testaţi au fost *n*-hexan şi benzen. S-a constatat că mărirea modulului la peste 50 cauzează la molecule polare şi polarizabile o eliminare completă a interacţiunii adsorbat-adsorbant. Dealuminarea zeoliţilor influenţează numai în mică măsură adsorbţia parafinelor, dar în mare măsură, adsorbţia benzenului. Ea conduce la transformarea caracterului hidrofil al zeolitului NaY în comportarea hidrofobă a zeoliţilor bogaţi în siliciu. În general, la sitele moleculare bogate în siliciu, respectiv SiO_2, nu apar interacţiuni specifice adsorbat-adsorbant. Sistemul definit de pori al acestor site moleculare permite separarea stereospecifică a amestecurilor de substanţe.

LOHSE, U., FAHLKE, B. şi KABUS, H., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 7, iul. 1981, p. 370—373.

E. B

Spectroelectrochimie şi electrochemicromie, două domenii limită între spectroscopia optică şi electrochimie. Modificările provocate electrochimic ale absorbţiei de lumină pot servi, prin utilizarea unor electrozi optic transparenţi sau prin măsurători de reflexie pe electrozi metalici, la caracterizarea şi identificarea unor trepte intermediare de viaţă scurtă şi pentru studiul cinetic al reacţiilor lor, precum şi pentru determinarea unor potenţiale redox omogene. În cazurile favorabile, modificările de culoare provocate anodic sau catodic sînt reversibile şi suficient de puternice, pentru a servi la afişajul electronic de cifre şi semnale. Astfel spectroelectrochimia şi electrochemicromia devin în acelaşi timp metode şi obiectivul cercetării ştiinţifice.

PRAGST. F., Z. Chem., 21, nr. 7, iul. 1981, p. 241—249.

A. W.

Parametri pentru separarea de faze. Separarea apei este problema cea mai importantă pentru folosirea metanolului în amestec cu benzina. Factorii care influenţează stabilitatea amestecurilor de benzină cu metanol sînt în principal conţinutul de metanol, temperatura şi conţinutul de aditiv. S-a constatat că aditivii cei mai eficienţi sînt alcoolii superiori. Astfel adăugarea a 10% etanol măreşte toleranţa la apă la 0,25% greutate în timp ce o proporţie de 5% alcool benzilic măreşte toleranţa la 0,4%. Studiile efectuate asupra unui amestec de benzină cu metanol în proporţie de 20% vol., au permis deducerea unei ecuaţii de calcul a temperaturii la care începe separarea de faze şi la evaluarea efectului inhibitor al diferitelor substanţe testate.

HAQ, M. A., Hydroc. Process, 60, nr. 5, mai 1981, p. 159—162.

I. B.

Constantele de aciditate a protonării unor benzamide, acetamide şi lactame. Au fost determinate experimental constantele de aciditate de protonare ale 27 de benzamide, acetamide şi lactame. În acest scop s-au folosit metode R.M.N. şi spectroscopia în ultraviolet. Cu mărirea concentraţiei acidului sulfuric, aproape toate spectrele sînt influenţate de mediu, influenţa fiind uneori foarte importantă. Cu toate acestea s-au obţinut valori precise pentru $pK_{BH}+$ şi pentru *m*, parametru de pantă. În toate cazurile, singurul proces care are loc este protonarea, urmată de o deplasare medie în spectrul formei protonate. S-a constatat că protonarea este completă în prezenţă de H_2SO_4 60%. Rezultatele obţinute au fost interpretate în funcţie de rezonanţă şi de efectele inductive şi sterice ale formelor acide şi bazice.

COX, R. A., DRUET, L. M., KLAUSNER, A. E., MODRO, T. A., WAN, P. şi YATES, K., Can. J. Chem., 59, nr. 11, 1 iun. 1981, p. 1568—1573.

I. B.

Metoda factorizării şi aplicaţiile ei în chimia cuantică. Metoda factorizării a fost introdusă pentru prima dată de Schrodinger. Salsburg a aplicat mulţi ani mai tîrziu metoda factorizării ecuaţiei radicale a atomului de hidrogen în scopul determinării funcţiilor de undă radiale, iar Peterson, pe baza aceloraşi valori, a comparat această tehnică de calcul cu metoda seriilor de putere. Lucrarea elaborată de autori se bazează în principal pe studiile efectuate de Infeld şi prezintă în prima parte teoria metodei factorizării, iar apoi diferite aplicaţii în chimia cuantică.

RANJAN, D. şi SANNIGRAHI, A. B., J. Chem. Educ., 58, nr. 5, mai 1981, p. 383—388.

I. B.

O nouă interpretare cu privire la relaxarea rapidă într-o soluţie micelară. În multe soluţii de agenţi tensioactivi, există două procese, bine separate, de relaxare, asociate cu echilibre micelă-monomer. Procesul rapid a fost atribuit perturbării echilibrului de schimb al monomerului între faza micelară şi cea în bloc. Pentru analiza datelor de relaxare rapidă au fost acceptate două modele cinetice diferite ale procesului, dar nici unul din cele două modele nu conduce cu succes la un parametru cinetic just, stabilit din datele experimentale. În articol se arată că o interpretare corectă devine posibilă atunci cînd se combină cele două concepţii fundamentale încorporate în modele. Modelul propus elimină contradicţiile şi conduce la o interpretare justă a rezultatelor experimentale.

INOUE, T., TASHIRO, R. şi SHIMOZAWA, R., Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, nr. 4, apr. 1981, p. 971—974.

E. B.

Studiul constantelor dielectrice ale emulsiilor de ulei—apă stabilizate cu agenţi activi de suprafaţă. Au fost determinate experimental constantele dielectrice ale sistemelor petrol—apă şi ale emulsiilor acestora, stabilizate cu agenţi activi de suprafaţă anionici, cationici şi neionici. În acest mod s-a studiat influenţa concentraţiei emulgatorului, a raportului volumetric al fazelor, a timpului de emulsionare şi a temperaturii asupra stabilităţii emulsiilor şi s-au corelat aceşti factori cu valoarea constantei dielectrice.

CHAND, T. şi SHARMA, P. K., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 1, ian. 1981 p. 85—86.

I. B.

Studiul stabilităţii coloidale a adaosurilor de dispersare pe bază de sulfonat. S-a cercetat stabilitatea coloidală a unei serii de adaosuri dispersante, folosite pentru condiţionarea detergenţilor. Adaosurile studiate, sintetizate pe bază de sulfoacizi sintetici şi sulfoacizi naturali din uleiuri minerale, aveau o alcalinitate ridicată (100—176 mg KOH/g) şi foarte ridicată (333 mg KOH/g). Testarea s-a făcut în apă distilată şi apă de mare, timp de patru ore, la 110°C. S-a stabilit că sulfonaţii foarte alcalini sînt mai stabili decît cei cu alcalinitate mai redusă şi să sulfonaţii sintetizaţi pe bază de sulfoacizi sintetici prezintă caracteristici superioare comparativ cu cei obţinuţi din uleiuri minerale.

DIMITROVA, T. şi ŞIPKOV, P., Him. Ind. (Sofia), nr. 6, iun. 1981, p. 250—252.

G.G.

Fotoliza cauciucului butilic în stare solidă. Materialele polimerice se deteriorează prin expunere în diferite condiţii ale mediului înconjurător. Astfel cauciucul butilic se degradează fotochimic în aer chiar şi la temperatura camerei sub influenţa radiaţiilor ultraviolete. Anterior a fost studiată cinetica scindării înlănţuite a cauciucului butilic în prezenţa unor cantităţi reduse de bioxid de azot, fără să se ia în considerare degradarea termică. De aceea autorii au studiat cinetica fotolizei cauciucului butilic cu adaosuri de

difenil-mercur la temperaturi de 265—293°K, iradiat cu lumină ultravioletă şi au calculat entalpia, entropia şi energia de activare a procesului.

CHANDRA, R., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 1, ian. 1981, p. 49—52.

I. B.

Proprietăţile soluţiilor diluate de copolimeri. Studiul proprietăţilor soluţiilor diluate de copolimeri a căpătat o mare importanţă, datorită comportării complexe a moleculelor de copolimer în soluţie. Cel mai studiat copolimer este sistemul stiren-metacrilat de metil, care prezintă un azeotrop la un conţinut de 0,465% moli de metacrilat de metil. Comportarea diferită a moleculelor de copolimer în soluţie s-a explicat prin forţele de respingere care apar între unităţile de monomer. Alte sisteme studiate au fost copolimerii stiren-acrilonitril şi metacrilat de metil-acrilonitril. Prin dizolvarea copolimerilor de stiren-acrilonitril în metiletilcetonă şi în dimetilformamidă s-a constatat că dimensiunile catenelor nu sînt influenţate de compoziţie. Dimensiunile copolimerilor de metacrilat de metil-acrilonitril sînt influenţate de interacţiunile electrostatice dintre grupele nitril şi grupele metilice şi metoxi-carbonilice.

KASHYAP, A. K. şi KALPAGAM, V., J. Scient. Ind. Res., 40,, nr. 2, febr. 1981, p. 113—115.

I.B.

Viteza de colorare a coloranţilor cationici. Influenţele *p*H-ului, băii de vopsire, concentraţiei, temperaturii şi electroliţilor. Autorii reportează testele de colorare şi rezultatele cinetice ale unor derivaţi ai trifenilmetanului, anume Violetul bazic 3 şi Violetul bazic 4, aplicaţi drept coloranţi cationici pe fibre acrilice. Studiul a fost efectuat şi în scopul relevării influenţelor unor parametri (*p*H-ul băii de vopsire, concentraţia colorantului, temperatura şi diferiţi electroliţi) asupra cantităţii de colorant adsorbit şi vitezei de colorare. S-a constatat că viteza de colorare variază foarte puţin cu creşterea aciditătii. Dacă concentraţia băii de vopsire creşte, creşte şi viteza de vopsire, de unde se deduce că concentraţia în colorant are un rol important în conducerea procesului de vopsire. Din valorile energiilor de activare la colorare rezultă că acestea depind mai mult de structura fibrei decît de cea a colorantului. În toate cazurile, adăugarea unor moderatori cationici reduce numărul de centri anionici disponibili pentru colorant, ceea ce conduce la o descreştere a vitezei de colorare. În special adăugarea de cationi de potasiu, care sînt în competiţie cu cationii de colorant, pentru centrii liberi în substrat, cauzează o descreştere semnificativă a vitezei de colorare. La coloranţii investigaţi, adăugarea de anioni influenţează numai în mică măsură cinetica de vopsire.

ARCORIA, A., LONGO, M. L. şi TORRE M., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 5, mai 1981, p. 330—332.

E. B.

Studiu de rezonanţă magnetică asupra catalizatorului Fe_2O_3/Al_2O_3 în reacţia $CO-N_2O$. Deşi studiile de rezonanţă magnetică sînt foarte sensibile şi se efectuează uşor, numai foarte puţine studii cu privire la aplicarea rezonanţei magnetice la catalizatori sau absorbţie au fost publicate. Scopul studiului autorilor a fost demonstrarea utilităţii studiului de rezonanţă magnetică la reacţia $CO-N_2O$ pe catalizatorul format din Fe_2O_3 pe suport de Al_2O_3. Măsurătorile de rezonanţă feromagnetică, ca şi un studiu cinetic, au fost utile pentru stabilirea mecanismului de reacţie şi a tranziţiei între fazele solide ale compuşilor de fier în timpul reacţiei $CO-N_2O$. În modul acesta s-a putut constata o tranziţie ireversibilă a α-Fe_2O_3 în timpul reducerii catalizatorului precum şi o tranziţie reversibilă între Fe_3O_4 şi γ-Fe_2O_3 la 280°C. Spectrul, care are intensitatea de semnal la $\gamma g = 2{,}03$ şi care are lăţimea linei la circa 1 000 gauss, arată o comportare ferimagnetică, atribuită rezonanţei ferimagnetice a Fe_3O_4 şi / sau γ-Fe_2O_3. Pe baza studiilor cinetice se conclude că reacţia $CO-N_2O$ are loc după un mecanism de oxidare-reducere. γ-Fe_2O_3/Al_2O_3 are activitate apropiată de cea a α-Fe_2O_3/Al_2O_3, pe cînd γ-Fe_2O_3 are activitate mai mică decît α-Fe_2O_3 atunci cînd oxidul de fier este în stare pură. Diferenţa între activităţi este atribuită în parte cantităţii de CO adsorbite pe oxizii de fier, ţinînd seamă de faptul că la temperatura camerei, cantităţile de CO adsorbite de α- şi γ-Fe_2O_3 sînt 1,93 şi 0,55 mg/g cat. Această diferenţă este analogă profilului de activitate al reacţiei $CO-N_2O$. Ionii de metal răspunzători pentru adsorbţia CO sînt expuşi mai mult pe suprafaţa de α-Fe_2O_3 decît pe cea de γ-Fe_2O_3 şi contribuie în modul acesta la activitatea ridicată în reacţia $CO-N_2O$. Diferenţa de activitate a catalizatorului în reacţia $CO-N_2O$ este discutată în comparaţie cu alte reacţii de oxidare.

NIWA, M., YAGI, K. şi MURAKAMI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 4, apr. 1981, p. 975—979.

E. B.

Studiul transformărilor termice şi hidrolitice ale unor catalizatori pentru fabricarea difenilaminei. S-au cercetat transformările suferite în mediu de anilină şi în mediu apos de unii catalizatori utilizaţi în fabricarea difenilaminei din anilină. Catalizatorii studiaţi au fost: NH_4BF_4, $C_6H_5NH_3BF_4$ şi $(NH_4)_2 . OB_6F_{12}$. Degradarea catalizatorilor s-a studiat în mediu de anilină, la temperatura de 340°C şi în mediu apos, la temperaturi de 50—100°C, după o durată de reacţie de patru ore. S-a determinat că stabilitatea maximă o prezintă catalizatorul pe bază de NH_4BF_4, care în anilină nu suferă practic nici o modificare, iar în mediu apos hidrolizează relativ lent, formînd un amestec de hidroxifluoboraţi de amoniu. Ceilalţi doi catalizatori cercetaţi prezintă fenomene de descompunere mai rapidă.

MRAVEC, D., LICHVAR, P., PETRO, M., UHLAR, J. şi CVENGRŠOVÁ, Z., Chem. Prům., 31, nr. 7, iul. 1981, p. 356—359.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a mono- şi bispirocatecholilazoderivaţilor bifenilului, utilizaţi drept reactivi în chimia analitică. A fost sintetizată o nouă grupă de reactivi organici — mono- şi bispirocatecholilazoderivaţii bifenilului — şi s-au studiat spectrofotometric proprietăţile acestora. S-a stabilit că două grupe cu proprietăţi analitice din molecula 4,4'-bis-(pirocatehinilazo)-bifenilului intră în compoziţia a două sisteme conjugate, care au fost izolate. Complexarea cu elementele (Zr, Ga, Al, In) are loc numai cu una dintre aceste grupe, cu formare de compuşi coloraţi intens, prin trecerea azoderivatului în forma de chinonă-hidrazonă.

SAVOSKINA, L. N., NEMODRUK, A. A. şi OSKOTSKAIA, E. R., J. Analit. Him., 36, nr. 8, aug. 1981, p. 1483—1489.

G.G.

Determinarea aurului şi argintului în nămolurile de la electroliza cuprului prin titrare potenţiometrică. A fost elaborată o nouă metodă de analiză pentru Au şi Ag din nămolurile de la electroliza cuprului, bazată pe titrare potenţiometrică cu iodură de potasiu în mediu amoniacal. Determinarea aurului prin metoda propusă se caracterizează printr-o abatere relativă standard de 0,003—0,008, iar a argintului, de 0,001—0,004. Comparînd rezultatele determinărilor efectuate prin titrare potenţiometrică cu cele ale metodelor uzuale s-a stabilit că aplicînd noua metodă se măreşte considerabil precizia determinărilor de Au şi Ag.

DVOREAK, N. V. şi PRONIN, V. A., J. Analit, Him., 36, nr. 8, aug. 1981, p. 1515—1517.

G.G.

Determinarea ionilor fosfat cu naftenat de fier (III) prin extracţie şi fotometrare. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a ionilor fosfat, bazată pe extracţia acestora în prezenţă de Fe(III) cu acizi naftenici naturali. Soluţia obţinută după extracţie, care conţine naftenat de fier şi fosfat, se fotometrează (λ — 364 nm). Metoda propusă este selectivă şi reproductibilă.

BULATOV, M. I., MAKOV, N. N. şi MALÎŞEV, V. K., Izv. Vîsčih Učebn Zavad. Him. i Him. Tehnol, 24, nr. 7, iul. 1981, p. 830—833.

G.G.

Utilizarea acizilor cinamohidroxamici *p*-substituiți pentru determinarea spectrofotometrică a molibdenului (VI). S-a studiat formarea complexului galben-verzui al molibdenului (VI) cu nouă noi acizi cinamohidroxamici *p*-substituiți. Acest studiu arată că complexul de molibden a nouă noi acizi hidroxamici au absorbtivități molare cuprinse între $3{,}5.10^4$ și $1{,}1.10^5$ $l\ mol^{-1}cm^{-1}$. Această valoare este cît se poate de mare în comparație cu valoarea obținută cu acidul benzohidroxamic, acidul N-fenilbenzohidroxamic și acidul N-*p*-clorofenilbenzohidroxamic. Se descrie o extracție rapidă și o metodă spectrofotometrică pentru determinarea molibdenului, utilizînd cel mai promițător dintre acești reactivi, acidul N-*p*-tolil-*p*-metoxi-cinamohidroxamic.

AGRAWAL, Y. K. și JAIN, R. K., Croat. Chem. Acta, **54**, nr. 2, iul. 1981, p. 249—254.

A. W.

Limitele analiticii spectroscopice vibraționale. Spectrele vibraționale sînt interpretate în scopul determinării unor parametri moleculari (simetrie, constante de forță, momente dipolare etc.), pentru identificarea de substanțe, pentru determinarea unor elemente constructive caracteristice și pentru analiza cantitativă. Cu ajutorul teoriei informaționale se demonstrează că diferitele procedee ale interpretării trebuie optimizate în mod diferit. Pentru procedeele analizei cantitative este hotărîtoare sensibilitatea metodei (modificarea valorii măsurate cu concentrația), precum și randamentul mediu de zgomot. În modul acesta se poate deduce o ecuație pentru limite de detecție a analizei de urme, care stabilește și limitele analizelor cantitative și ale microanalizelor. De aici rezultă condiții pentru optimizarea diverșilor componenți ai aparatelor, cît și a parametrilor de măsură caracteristici. În legătură cu aceasta trebuie avute în vedere condițiile speciale ale unei prelucrări digitale a spectrelor.

SCHRADER, B.; NIGGEMANN, W.; BELZ, H. H. și SCHALLERT, B. Z. Chem., **21**, nr. 7, iul, 1981, p. 249—258.

A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul procesului de deshidratare termică a $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$. În sistemul $Ca(NO_3)_2-H_2O$ s-au identificat trei cristalohidrați stabili, conținînd două, trei și patru molecule de apă. Autorii au studiat deshidratarea termică a cristalohidratului $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, la presiune atmosferică, pînă la temperatura de 870°K. S-a stabilit că deshidratarea are loc în șase etape succesive, în intervalul 303—498°K, cu topirea incongruentă a compusului la temperatura de 313°K. Forma cea mai stabilă de hidrat intermediar este α-$Ca(NO_3)_2 . 2H_2O$.

NIRȘA, B. M., OBOZENKO, I. V. și FAKEEV, A. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **17**, nr. 8, aug. 1981, p. 1435—1437.

G.G.

Studiul pirolizei propanului într-un curent de azot la temperaturi ridicate. S-a cercetat piroliza propanului într-un reactor pentru obținerea temperaturilor ridicate (2 500—5 600°K), în curent de azot, în vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a carburilor metalelor greu fuzibile. Folosind un raport N_2: $C_3H_8 = 18-20$, la presiuni de ordinul a 100 kPa, produsele de reacție sînt C_2H_2, C_{gaz}, CN. Formarea carburilor metalelor greu fuzibile este realizabilă în intervalul 2 900—3 800K.

GALEVSKI, G. V., KORNILOV, A. A. și KRUTSKI, I. L., Izv. Vissih· Ucebn, Zavad., Him. i Him. Tehnol., **24**, nr. 7, iul. 1981, p. 874—877·

G.G.

Adsorbanți carbonici pe bază de carbură de siliciu. S-a stabilit posibilitatea utilizării carburii de siliciu tehnice, tratate termochimic în vederea punerii în libertate a carbonului, drept adsorbant pentru diferite produse gazoase. Produsele obținute din SiC deșeu, prelucrate în mod adecvat, s-au dovedit a fi similare prin caracteristicile lor de adsorbție cu cărbunii activi de calitate superioară.

FEDOROV, N. F., IVAHNIUK, G. K., TETENOV, V. V. și MATIUHIN, G. V., J. Pricl. Him., **54**, nr. 7, iul. 1981, p. 1464—1468.

G.G

Studiul sistemului $Tb_2Se_3-GeSe_2$. Studiul sistemului $Tb_2Se_3-GeSe_2$ s-a efectuat pe 21 de probe, cu diferite raporturi molare ale componentelor binare. Probele s-au preparat prin topire din elemente pure, în fiole sudate, sub un vid de $13 . 10^{-2}$Pa. Pe baza rezultatelor analizelor fizico-chimice s-a construit diagrama de echilibru a sistemului, în care s-au identificat patru noi compuși, dintre care trei, (Tb_4GeSe_8), Tb_2GeSe_5, Tb_2GeSe_7), se topesc congruent, iar al patrulea, $Tb_2Ge_3Se_9$, incongruent. Au fost determinați parametrii de rețea ai celulelor elementare a compușilor identificați.

NASIBOV, I. O., SULTANOV, T. I. și DJALIL-ZADE, T. A., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, **17**, nr. 8, aug. 1981, p. 1341—1345.

G.G.

Obținerea clorurii de sodiu de înaltă puritate. A fost pusă la punct o metodă de purificare avansată a clorurii de sodiu, pornind de la NaCl p.a., bazată pe cristalizări succesive, într-o aparatură construită special în vederea realizării purificării. După un singur ciclu de cristalizare, produsul conține minimum 99,99% NaCl, iar după cîteva cicluri, puritatea cristalelor depășește 99,999%. Se dă schema aparaturii de lucru de laborator utilizate.

RZEKIECKI, A., Chemik (R.P.P.), **34**, nr. 7—8, iul.-aug. 1981, p. 182—184.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Clorurarea poliacrilonitrilului și analiza produselor sale. Copolimerul acrilonitrilului cu α-cloracrilonitril are o deosebit de bună comportare termodinamică putînd fi folosit pentru fibre carbonice. Autorii au studiat clorurarea poliacrilonitrilului în trei stări diferite: sub formă de pulbere dispersată în tetraclorură de carbon; sub formă de solut în tetrahidrotiofen-1, 1-dioxid (sulfolan); sub formă de pulbere dispersată în pulbere de clorură de sodiu. S-a constatat că în prima stare, reacția nu are loc. Produsele clorurate se pot obține, însă în a doua și a treia stare. Ele au fost cercetate cu ajutorul analizei spectrale în infraroșu și al analizelor termice. A rezultat că partea clorurată este formată mai ales din unități α, β-clorurate, care par ar fi rezultate prin adiția clorului la dublele legături produse prin dehidroclorurarea după β-clorurare. Din examinarea comparativă a produselor de clorurare a poliacrilonitrilului cu copolimerii formați din acrilonitril și cloracrilonitril rezultă că produsele de clorurare sînt dehidroclorurate la temperatură mai mică decît copolimerii; dar ele se aseamănă mult în ceea ce privește degradarea termică.

OKAMOTO, M., YAMADA, R. și ISHIZUKA, O., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 4, apr. 1981, p. 1227—1232.

E. B.

Fibre poliamidice aromatice. Recent au fost obținute fibre poliamidice aromatice de două ori mai rezistente decît cele mai puternice fibre nylon sau poliesterice cunoscute. Aceste fibre noi au o stabilitate dimensională remarcabilă chiar și la temperaturi ridicate, de circa 300°C. Fibrele poliamidice aromatice au o structură poliamidică, în care componentele acide și amidice sînt grefate la nuclee aromatice. În general există trei tipuri de polimeri din această categorie. Primul tip se obține prin policondensarea clorurii acide a unui aminoacid aromatic. Polimerii din a doua clasă rezultă prin policondensarea diaminelor aromatice, iar cel de-al treilea tip se formează prin polimerizarea clorurilor acide ale diacizilor aromatici.

GOVINDAN, G., J. Scient. Ind. Res., **40**, nr. 3, mart. 1981, p. 173—180.

I. B.

Sinteza unor compuși 3,3-ditienilici geminali. În cadrul cercetărilor lor din domeniul circulației coronariene, autorii s-au ocupat cu sinteza unor compuși cu acțiune cerebrală potențială. Cu compusul optic activ alcoolul (+)-(R)-α {(S)-1- [(3,3-di-3-tienilalil) amino] etil} benzilic 1. Tinofedrine ei au dezvoltat o nouă substanță cerebroactivă, cu deosebite efecte terapeutice. Sînt descrise

sintezele Tinofedrinei, a stereoizomerilor săi şi a produsului de *p*-hidroxisubstituţie, a unor ditienilamine bazice, înrudite cu Tinofedrina, precum şi a unor omologi ai Tinofedrinei şi derivaţilor săi. Se dau rezultatele cercetărilor farmacologice testate pe cîini, în ceea ce priveşte circulaţie sangvină pe Arteria vertebralis (creier) şi Arteria femuralis (periferie).

KLEEMANN, A., HEESE, J. şi ENGEL, J., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 31 (II), nr. 8, aug. 1981, p. 1178—1183.

E. B.

Chimia unor 1-hidroxi-2-piridone. Prin condensarea Friedel-Crafts a unor cloruri acide cu esteri de acizi carboxilici α, β-nesaturaţi rezultă δ-cetoesteri (3) nesaturaţi, formaţi în general din amestecuri de patru izomeri diferenţiaţi în ceea ce priveşte poziţia dublei legături şi orientării E, Z a substituenţilor. Aceste produse permit sintetizarea unor 1-hidroxi-2-piridone (4) cu o variată substituţie prin grupe alchil. Datorită disponibilităţii tehnice a acidului β,β-dimetilacrilic s-au folosit în mod special în condensare esterii acestui acid, obţinîndu-se astfel mai ales hidroxipiridonele 4 cu $R_2 = R_4 = H$, $R_3 = CH_3$, care au fost cercetate. Închiderea ciclului de la 3 la 4 începe cu o oximare a grupei ceto a esterilor 3 şi poate apoi fi efectuată atît acid, cît şi alcalin. Din păcate, însă, ciclizarea nu are loc unitar în sensul dorit, ci ca o concurenţă datorită transformării în derivaţi izoxazolinici. Deoarece cetoesterii 3, în condiţii acide sau bazice, pot fi trecuţi cu randamente mari în 2-pirone 7, această cale prin intermediul lui 7 prezintă în multe cazuri conveniente preparative faţă de ciclizarea directă de la 3 la 4. Ca urmare, şi 2-pirone obţinute pe altă cale pot fi transformate în 1-hidroxipiridone, prin tratarea lor cu hidroxilamine, în prezenţa unor anumite baze. Hidroxi-piridonele manifestă o pronunţată activitate antifungică in vitro şi la experimentări pe animale (la dermatofiţia cobailor).

LOHAUS. G. şi DITTMAR, W., Arzneim — Forsch./Drug Res., 31(II), nr. 8a, 1981, p. 1311—1316.

E. B.

Substanţe naturale biologic-active, ca modele de sinteză în producerea substanţelor active. Referatul discută căile de găsire a unor noi substanţe naturale şi de îmbunătăţire a activităţii acestora prin modificări de structură. Se tratează mai întîi substanţele naturale, care pot servi ca modele de sinteze, şi anume: hormonii steroizi, prostaglandinele, fitohormonii şi antibioticele. În privinţa căutării unor substanţe naturale noi, se menţionează că dintre cele 250 000—500 000 specii ale florei mondiale, doar 5—10% au fost cercetate pînă în prezent fitochimic. Şansele descoperirii unor compuşi noi, biologic interesante, sînt şi mai mari la plantele inferioare şi la cele marine. O cale abordată cu succes pentru îmbogăţirea paletei de substanţe bioactive constă în deschiderea unor noi domenii ecologice, printre care se menţionează cel al substanţelor conţinute în insecte (hormoni, feromoni), al peptidelor naturale, al substanţelor active din organismele marine. Cercetările în acest sens fac uz şi de anumiţi parametri biologici, urmărind acţiunea biologică, cum ar fi inhibarea fertilităţii, efectul cancerostatic, bacteriostatic, fungicid, de regulator al creşterii plantelor, terapeutic etc. O altă modalitate de mărire a probabilităţii de găsire de substanţe naturale, potenţial active, se foloseşte de considerente chemotaxonomice, cercetînd sistematic familii şi încrengături, în care s-au mai descoperit compuşi interesanţi. Lucrarea se încheie cu evaluarea rolului descoperirilor întîmplătoare.

ADAM, G., Z. Chem., 21, nr. 8, aug. 1981, p. 273—281.

A. W.

Stabilitatea acetilcolinesterazei în soluţie de clorhidrat de guanidină. Prin măsurători de diferenţă spectrală, de dicroism circular şi de activitate enzimatică, autorul a studiat desfăşurarea ireversibilă, pe care o suferă acetilcolinesteraza (acetilcolinhidrolaza, EC 3.1.1.7) în prezenţă de clorhidrat de guanidină. La *p*H = 7,0 şi într-o soluţie denaturată 1,1 m, autorul a decelat o stare conformaţională, în care enzima este complet inactivă. Ea este identică cu enzima nativă, în ce priveşte coeficientul de sedimentare şi masa moleculară, dar diferă de molecula nativă printr-o uşoară pierdere în structura sa secundară şi printr-o uşoară perturbare a reziduurilor aromatice. Într-o soluţie concentrată de clorhidrat de guanidină conţinînd β-mercaptoetanol, acetilcolinesteraza se disociază şi există sub o formă înfăşurată aleatoriu, cu masa moleculară 68 000.

AHMAD, F., Can. J. Biochem., 59, nr. 7, iul. 1981, p. 551—555.

A. W.

Reductază de acizi grasi în bacterii bioluminescente. Rezoluţia din reductazele de aldehidă şi caracterizarea produsului aldehidic. Reductaza de acizi graşi din bacteria luminescentă Photobacterium phosphoreum a fost parţial purificată pornind de la extracte celulare, pentru a permite caracterizarea aldehidei produse prin reacţie. După cromatografie pe schimbător de anioni, enzima este separată de două reductaze de aldehide, ale căror activităţi sînt specifice pentru NADH. Reductaza de acizi graşi astfel obţinută catalizează exclusiv sinteza aldehidelor cu catene lungi alifatice, în prezenţă de NADPH şi ATP, aşa cum demonstrează reducerea acidului [^{3}H] tetradecanoic la [^{3}H] aldehidă. Activitatea enzimei poate fi măsurată pornind de la conversia acidului [^{3}H] tetradecanoic la ^{3}[H] aldehidă, sau prin dozarea cuplată cu luciferază, comparînd nivelele de luminescenţă cu cele obţinute pentru tetradecanal. În afară de aceasta, determinarea gradului de descreştere a intensităţii luminoase a luciferazei a permis să se identifice tetradecanalul şi tridecanalul ca produse respective ale conversiei acizilor tetradecanoic şi tridecanoic. Aceste rezultate sînt în concordanţă cu un mecanism implicînd activarea acidului gras prin ATP, urmată de reducerea unui produs intermediar de tip acil la aldehida corespunzătoare.

RIENDEAU, D. şi MEIGHEN, E., Can. J. Biochem., 59 nr, 6. iun. 1981. p. 440—446

A,W.

INGINERIE CHIMICĂ

Instalaţii pentru încălzirea la temperaturi ultraînalte a alimentelor — Stadiul tehnicii şi optimizării. Un principiu fundamental general pentru tratamentul termic al alimentelor, în vederea conservării lor, este aplicarea unei temperaturi cît se poate de ridicate şi a unei durate scurte. Tendinţa de dezvoltare în domeniul tehnicii sterilizării urmează acest principiu şi se îndreaptă spre realizarea, în cel mai scurt timp posibil, a procesului de transport de căldură în şi din aliment, adică pentru încălzire şi răcire. Un exemplu bun pentru această tendinţă îl prezintă procedeul de sterilizare la temperaturi ultraridicate („Ultra-High Temperature", UTH). El constă în încălzirea la 135—150°C, timp de cîteva secunde, a alimentelor lichide. Alimentele astfel sterilizate sînt introduse, în condiţii sterile, în ambalaje sterile, care se închid tot în condiţii sterile. Procedeul se aplică pentru prelungirea duratei de conservare a laptelui şi a unor alimente obţinute prin prelucrarea laptelui, supelor şi sosurilor etc. Instalaţii pot funcţiona fie cu injectare de abur, fie cu schimbătoare de căldură, adică cu încălzire directă sau indirectă. Ele trebuie curăţate după 6—12 ore de funcţionare, pentru îndepărtarea depunerilor. Importanţă prezintă deci, durata de funcţionare a instalaţiei, recuperarea căldurii, gradul de automatizare, instalaţiile de măsură, control şi reglare, precum şi cheltuielile de întreţinere şi de reparaţii. Ca urmare, optimizarea instalaţiei poate fi realizată după diferite puncte de vedere. În industria alimentară, de primă importanţă este calitatea produselor, care este determinată de raportul temperatură / durată. S-a stabilit că parametrii uzuali de sterilizare pot fi aplicaţi şi la procedeul de încălzire la temperaturi ultraridicate.

REUTER, H., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 6, iun. 1981, p. 409—418.

E.B.

Extragerea fenolilor în coloane cu talere vibratoare. Extractoarele de tip VPE, dezvoltate în Institutul pentru fundamentele teoretice ale tehnicii chimice, s-a manifestat într-o serie de întreprinderi industriale cehoslovace ca niște coloane de extracție de mare eficiență. O poziție însemnată între posibilitățile de aplicare în industrie a extractoarelor VPE ocupă obținerea, pe cale extractivă, a fenolilor monovalenți, din ape industriale de diferite proveniențe, care conțin fenoli, și din fracțiunile fenolice ale gudroanelor de cărbune brun. Sînt descrise instalațiile și procesele tehnologice respective. Instalațiile permit puteri specifice ridicate și mari eficiențe de extracție, ceea ce duce la economii de investiții, randamente ridicate în fenoli, micșorare a pierderilor de solvenți și economie de abur la regenerare. Costurile mai pot fi reduse, în cazul extracției fenolilor cu solvenți, din ape reziduale, la o eventuală purificare ulterioară, iar în cazul extracției fenolilor cu leșii de fenoxid, din gudroane, la purificarea prealabilă în colector.

PROCHÁZKA, J., HEYBERGER, A. și HORÁCEK, J., Chem. Tech, (Leipzig), 33, nr. 7, iul. 1981, p. 350—353.

E. B.

Analiză de siguranță a sistemelor de compresoare. Posibilitățile de mărire a siguranței sistemelor de compresoare sînt foarte diverse. Sistemele de compresoare prezintă o comportare foarte complicată la siguranță, condiționată de numărul mare de stări posibile de sisteme, de posibilitățile existente de trecere de la un sistem la altul, precum și de condițiile tehnice și tehnologice speciale pentru exploatare. În articol se prezintă analiza de siguranță a unor sisteme pe baza modelelor de siguranță ale lui Markow. În acest scop se cercetează un sistem special de compresoare pentru alimentarea cu aer sub presiune a unei uzine chimice. Sistemul este alcătuit din trei grupe de compresoare formate din 11 compresoare, cu puteri de la 60 . 10^3 pînă la 250 m^3/h cedare de aer. Numai două compresoare cu capacități medii sînt reglabile pînă la 60—80% din puterea lor nominală. Rezultatele analizei cantitative de siguranță, efectuată pe baza unei concepții teoretice generale, sînt prezentate și discutate în forma desfășurării în timp a disponibilității sistemului pentru diferite stări de putere.

NEUMANN, W., SEIDEL, R. și GRUHN, G., Chem. Tech. (Leipzig), 33 nr. 7, iul. 1981, p. 346—350.

E. B.

Folosirea carbonului în fabricarea aluminiului. În procesul de obținere a aluminiului din bauxită, anodul din carbon se consumă continuu, în timp ce catodul susține baia și conduce curentul. Anual se consumă cîteva sute de mii de tone de electrozi de cărbune pentru producerea aluminiului. Deși s-au încercat și alte materiale pentru construcția anozilor, pînă în prezent rezultatele cele mai bune s-au obținut tot cu anozii din carbon. Sînt prezentate cele mai recente studii privind construcția anozilor și a catozilor băilor electrolitice de obținere a aluminiului.

SETH, R. L., MITTAL, V. P. și DATTA, K. K., J. Scient. Ind. Res., 40, nr. 5, mai 1981, p. 326—336.

I. B.

Teoria și practica amestecării pulberilor uscate. Pentru obținerea unor amestecuri cît mai corespunzătoare și stabile de pulberi este necesar să se cunoască tipul produselor care trebuie amestecate. Proprietățile componentelor pulverulente pot fi optimizate în acest caz, pentru a ține cont de mecanismele de amestecare predominante. Acestea din urmă pot fi împărțite în două grupe principale: amestecuri care se formează prin dispersare aleatorie și amestecuri care se formează prin alte mecanisme. La fel ca și optimizarea proprietăților pulberilor este de dorit de asemenea, ca prelucrarea pulberilor să aibă loc într-o aparatură corespunzătoare. În general, amestecătoarele pot fi divizate în două categorii principale: cele care produc forțe de forfecare mari și cele care produc forțe de forfecare mici. Din prima categorie fac parte de exemplu, amestecătoarele cu palete și cu șnecuri, din cea de a doua amestecătoarele cu tambur, care la rîndul lor pot avea forme exterioare diverse (cubice, cu con dublu, conice în formă de y, etc.). Criteriile alegerii unui amestecător de pulberi uscate depinde și de caracterul aleatoriu sau ordonat al amestecului care trebuie prelucrat.

STANIFORTH, J. N., Chem. Ind., 104, (33) nr. 9, 1981, p. 557—561

A. W.

Mecanisme ale comprimării pulberilor. Articolul trece în revistă principalele rezultate ale cercetărilor privind bazele mecanismelor de coerență a pulberilor comprimate. Se pleacă de la relația forței de atracție interparticule: $F = A:[24(x/d)^2]$ unde F = forța de atracție; x = distanța dintre particule; d = diametrul particulelor; A = constantă. Se discută cele trei trepte ale procesului de comprimare: învelirea particulelor, mărunțirea și deformarea, apoi transmiterea forței prin patul de pulbere, la baza căreia stă ecuația : $1n\ (F_a : F_b) = 4n/\mu(L:D)$, F_a resp. F_b fiind forța exercitată asupra poansonului superior respectiv cea transmisă părții inferioare a matriței, *n*-raportul dintre tensiunea longitudinală și cea radială, μ-coeficientul de frecare dintre tablete și peretele formei, L și D—înălțimea, respectiv diametrul tabletei. Se prezintă metodele care permit prevederea coerenței unei piese presate și care pornesc de la relația dintre dimensiunile piesei și forța exercitată. Se tratează succint bazele deformării elastice și plastice, iar ultimul paragraf se referă la studiul relațiilor dintre forța exercitată și deplasarea poansonului.

ARMSTRONG, N. A., Chem. Ind. 104, (33), nr. 8, 1981, p. 483—487

A. W.

Efectul nucleației secundare asupra dimensiunilor cristalelor în cristalizoare cu funcționare discontinuă. A fost dedusă ecuația cinetică a procesului de nucleare, care s-a folosit apoi pentru calculul dimensiunilor cristalelor, formate în decursul procesului de cristalizare discontinuă. S-au dedus expresiile matematice care descriu procesul de creștere a cristalelor în funcție de durata cristalizării și care se pot utiliza în practica industrială pentru optimizarea proceselor din instalațiile de cristalizare discontinuă.

NYVLT, J., Chem. Prům., 31, nr. 7, iul. 1981, p. 333—335.

G.G.

Studiul procesului de îndepărtare în mai multe trepte a oxidului de fier din caolinuri prin leșiere cu ditionit de sodiu. S-a elaborat un proces tehnologic de înnobilare a diatomitelor, bazat pe îndepărtarea fierului (III) prin leșiere cu ditionit de sodiu, în mai multe trepte. Ionii Fe^{3+}, colorați de pe suprafața particulelor de caolinit, sînt reduși pînă la ioni Fe^{2+}, incolori, conform reacției:

$$S_2O_4^{2-} + 6Fe^{3+} + 4H_2O \longrightarrow 2HSO_4^- + 6Fe^{2+} + 6H^+$$

Cantitatea de $Na_2S_2O_4$ necesară este de 0,2—0,3%-greut., față de masa caolinitului în fiecare treaptă de spălare. Folosind trei trepte de spălare, s-a obținut un grad avansat de înnălbire al caolinitului.

LUKIN, G. A., SAIFULLIN. R. S. și HUSNUTDINOV, V. A., J. Pricl. Him., 54, nr. 7. iul, 1981, p. 1473—1477.

G.G.

Experiența producerii materialelor metaloceramice stratificate în sistemul TiC—Fe. Materialele metalo-ceramice stratificate, în care straturile bogate în material ceramic alternează cu cele în care predomină metalul, prezintă o rezistență mecanică ridicată și au o serie de utilizări speciale ca materiale de construcție. Prin metoda metalurgiei pulberilor, prin presare urmată de sinterizare, s-au obținut materiale metalo-ceramice în sistemul TiC—Fe. Straturile „ceramice" conțineau (73—76)% — greut. TiC+(27—24)%— greut. Fe, iar cele „metalice" — (19—20)% — greut. TiC+(81—80)% — greut. Fe. Presarea s-a efectuat prin încărcarea unui nou lot de material pulverulent peste straturi în prealabil supuse la presare, pînă la atingerea numărului

dorit de straturi (4—20). Sinterizarea s-a făcut în mediu de argon, la temperaturi de 1620—1750°K.

KIŢAI, A. A., ORDARIAN, S. S., KOZLOVSKI, L. V. şi BASKIN, B. L., Izv. Vissih. Ucebn. Zavad, Him. i Him., Tehnol, 24, nr. 7, iul. 1981, p. 870—873.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Producerea îngrăşămintelor fosfopotasice în instalaţiile secţiilor de superfosfat. Se prezintă rezultatele încercărilor industriale de experimentare a procesului de fabricare a îngrăşămintelor fosfopotasice în secţiile de superfosfat existente într-o uzină de îngrăşăminte. Tehnologia s-a bazat pe descompunerea fosfaţilor naturali (apatită cu 39,4%P_2O_5) cu un amestec de acid sulfuric proaspăt conţinînd 92—94% H_2SO_4 şi acid sulfuric din proces cu 60% H_2SO_4, precum şi cu acid clorhidric de absorbţie, provenit de la uzina de produse cloro-organice, conţinînd 28—31% HCl. În pulpa obţinută s-a adăugat K_2SO_4. Produsul obţinut, granulat pe utilajele existente pentru superfosfat, s-a dovedit de calitate corespunzătoare.

ALOSMANOV, M. S., IBRAGHIMOVA, S. M., SARDARLÎ, R. A. şi DJAFAROV, A. P., Him. Prom., nr. 7, iul. 1981, p. 407—409.

G.G.

Sinteza acidului acetic în fază gazoasă prin hidratarea oxidativă a acetilenei. Într-o lucrare precedentă a fost studiată hidratarea acetilenei în fază gazoasă pe un catalizator industrial format din molibdat de cobalt pe suport de alumină (Harshaw HT-300 S), urmărindu-se influenţa principalilor parametri ai procesului: temperatura, presiunea, viteza spaţială, raportul molar dintre reactanţi, în vederea stabilirii condiţiilor operative optime pentru obţinerea acetaldehidei cu selectivitate ridicată. Cu această ocazie s-a observat formarea unei cantităţi mici (4—5%) de acid acetic rezultat, probabil, din oxigenul reticular şi nestoichiometric al catalizatorului. Pe baza rezultatelor şi observaţiilor proprii şi al rezultatelor altor cercetători, autorii au iniţiat un studiu al sintezei acidului acetic din amestecuri de acetilenă, aer şi vapori de apă, în prezenţa catalizatorului industrial menţionat, format din 3% CoO, 13% MoO_2/δ-Al_2O_3. Majoritatea încercărilor de hidratare oxidativă a acetilenei, efectuate cu metoda programării factoriale a experimentării, au avut drept scop verificarea influenţei principalelor variabile operative asupra conversiei reactanţilor, C_2H_2 şi O_2, şi asupra selectivităţii principalelor produse de reacţie: acid acetic, acetaldehidă, produse de combustie ($CO+CO_2$). S-a lucrat la trei diverse temperaturi, la trei raporturi molare O_2/C_2H_2, la două timpuri de contact şi la presiunea aproximativ atmosferică. În cele mai bune condiţii ale seriei de încercări (temperatura 375°C, timp de contact 0,7 s, raport molar O_2/C_2H_2 0,30—0,35:1, presiune atmosferică) s-au obţinut conversii de acetilenă de aproximativ 50% şi selectivitate în produse utile (acid acetic şi apoi acetaldehidă, aceasta din urmă reciclabilă) de circa 70%. Restul este format din produse de combustie, provenite direct din acetilenă şi, în parte, din acetaldehidă, apoi urme de acetonă şi de produse de descompunere a acidului acetic.

ALBANESI, G., MOGGI, P. şi COSTA, M. Chim. Ind. (Milano), 63 nr. 5, mai 1981, p. 325—329.

E. B.

Noutăţi în fabricarea polipropenei. Majoritatea proceselor de fabricare a polipropenei folosesc catalizatori stereospecifici Natta formaţi din triclorură de titan şi clorură de dietilaluminiu. Deşi aceşti catalizatori au o activitate ridicată, procesul industrial este destul de complicat. De aceea a fost elaborată o nouă clasă de catalizatori cu capacitate stereospecifică deosebit de mare, care conduce la obţinerea de polipropenă cu randament ridicat într-o instalaţie industrială mai simplă şi mai ieftină. În noua instalaţie nu mai este necesară spălarea polimerului, ceea ce elimină instalaţia de epurare a apelor reziduale, iar recuperarea solventului se efectuează într-o singură coloană. Aceste simplificări reduc substanţial investiţiile şi costurile de operare.

DI DRUSCO, G. şi RINALDI, R., Hydroc. Process, 60, nr. 5, mai 1981. p. 153—155.

I.B.

Tendinţe actuale în obţinerea policlorurii de vinil. Polimerizarea monomerilor vinilici poate fi efectuată diferit, în funcţie de mărimea şi forma granulelor de polimer care trebuie obţinute. Astfel, polimerizarea poate fi efectuată în masă, fără adăugarea de apă sau de solvenţi, şi în emulsie sau în suspensie, realizate în prezenţă de apă, folosind un iniţiator liofil sau hidrofil. Procesele de prelucrare ulterioară a granulelor de policlorură de vinil impun un diametru mediu al granulelor de 100—150 μm şi o morfologie variabilă a acestora. Aceste granule se obţin actual în proporţie de 75% prin polimerizarea în suspensie.

FISCHER, N. şi GOIRAN, L., Hydroc. Process, 60, nr. 5, mai 1981, p. 143—150.

I. B.

MEDICAMENTE

Reactivitatea medicamentelor în prezenţa de agenţi tensioactivi. Agenţii tensioactivi pot afecta activitatea biologică a medicamentelor pe diferite căi. Există date de literatură în acest sens. Din nefericire, însă, majoritatea datelor de literatură nu dau interpretarea cantitativă a rezultatelor şi chiar interpretarea calitativă prezentată nu este clară. Acest fapt este datorat de multe ori condiţiilor experimentale diferite folosite şi structurii micelelor. Micelele sînt sisteme dinamice şi structura lor este foarte sensibilă faţă de diferiţi parametri, cum sînt: puritatea agenţilor tensioactivi, sărurile adăugate, soluţiile tampon, aditivii neionici, temperatura. În articol, discuţiile sînt îndreptate asupra similarităţii între influenţele micelare asupra unor medicamente şi a unor compuşi „model" nemedicamente. Comportarea medicamentelor examinate este discutată în relaţie cu cea mai importantă grupă funcţională prezentă în moleculă, anume esteri, amide, β-lactame.

LINDA, P., RUBESSA, F. şi SAVELLI, G., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 5, mai 1981, p. 333—338.

E. B.

Posibilităţile de folosire a produselor galactomananice pentru tabletare. 2. Galactomananul ca agent de dezintegrare. Pînă în prezent, galactomananul a fost folosit predominant ca liant pentru fabricarea de granule sau ca generator indiferent pentru matrice. Numai foarte puţine indicaţii există privitor la folosirea lui ca agent de dezintegrare. Autorii au efectuat cercetări cu privire la dezintegrarea unor tablete de Sulfodiazină cu diferite tipuri de galactomanani. Principial, toate tipurile de galactomanani s-au dovedit a fi buni agenţi de dezintegrare, diferenţe semnificative apărînd cu privire la duratele de dezintegrare. Tipurile cu mase moleculare mari sînt superioare celor cu mase moleculare mai mici. Ca urmare a proprietăţilor de curgere puţin satisfăcătoare a produselor galactomananice, s-a dezvoltat şi folosit o calitate specială, GM 100. În comparaţie cu tipurile uzuale de galactomanani, GM 100 manifestă calităţi superioare ca agent de dezintegrare şi de întîrziere, precum şi în ceea ce priveşte caracteristicele obişnuite; ca: devierea relativă standard, friabilitate etc. De asemenea se foloseşte în doze mult mai mici decît tipurile comerciale de galactomanani. Doze mari de GM 100 conduc la formare de matrice— retard.

NÜRNBERG, E. şi BLEIMÜLLER, G., Pharm. Ind., 43, nr. 6, iun. 1981 p. 570—571.

E. B.

Studii cu privire la comprimarea directă a medicamentelor. 6. Evaluarea gelatinei reticulate cu formaldehidă şi a cazeinei ca agenţi de dezintegrare. Gelatină reticulată cu formaldehidă şi caseina nu au fost bine investigate ca agenţi de dezintegrare la comprimarea directă a tabletelor. Scopul cercetărilor autorilor a fost tocmai evaluarea gelatinei reticulate cu formaldehidă şi a caseinei în comparaţie cu amidonul din porumb, polivinilpirolidona reticulată, Explotab (carboximetil-amidon) şi Amberlite IRP 88 (răşină schimbătoare de ioni de tip carboxilat de potasiu). Au fost evaluaţi anumiţi parametri fizici ai agenţilor de dezintegrare în scopul diferenţierii eficacităţii potenţiale de dezintegrare.

Tabletele au fost preparate prin comprimarea directă folosind Emcompress (fosfat dicalcic dihidratat), Emdex (spray de maltoză-dextroză cristalizate), Elcema P 100 (celuloză în pulbere). Au fost folosite trei medicamente avînd solubilitate diferită, şi anume: sulfadiazină, fenacetină şi fenazonă. Influenţa dezintegranţilor a fost evaluată după proprietăţile fizice ale tabletelor preparate. Parametrii fizici folosiţi pentru evaluarea agenţilor de dezintegrare au fost: densitatea globală, capacitatea de hidratare şi sorbţia maximă de umiditate. Densităţile globale mici ale cazeinei reticulate cu formaldehida şi polivinilpirolidona acţionează ca factor pozitiv pentru o distribuţie adecvată în matricea tabletelor. Amidonul de porumb şi Amberlite-ul sînt comparativi în ceea ce priveşte densitatea lor, dar diferă mult în ceea ce priveşte capacitatea de hidratare şi sorbţia umidităţii. Explotab şi Amberlite sînt similari în ceea ce priveşte sorbţia umidităţii, dar diferă în ceea ce priveşte capacitatea de hidratare. Polivinilpirolidona reticulată şi gelatina reticulată diferă numai în privinţa densităţilor lor. Cazeina reticulată şi amidonul de porumb s-au dovedit a fi agenţi de dezintegrare slabi pentru majoritatea compoziţiilor, cu excepţia tabletelor de Emdexfenazonă, în concentraţie de 10%. Gelatina reticulată, polivinilpirolidona, Explotab şi Amberlite sînt buni agenţi de dezintegrare în domeniul 2,5—10%. La creşterea vitezei de dezintegrare, se reduce viteza de dizolvare. Nu există corelaţie directă între constantele de viteză de dezintegrare şi durata de dezintegrare.

GRAF, E., GHANEM, A. H., SAKR, A. şi MAHMOUD, H., Pharm. Ind., **43**, nr. 6, iun. 1981, p. 576—584.

E. B.

Coeficientul de activitate termodinamică în farmacologie şi toxicologie. Coeficientul de activitate termodinamică al unei substanţe într-o soluţie apoasă diluată este un parametru semnificativ în studiile de farmacologie şi toxicologie. În anumite condiţii, care în majoritatea cazurilor sînt satisfăcute, acest parametru este invers proporţional cu solubilitatea substanţei în apă şi direct proporţional cu: a) coeficientul de repartiţie între octanol şi apă; b) coeficientul de adsorbţie şi astfel cu c) activitatea sa farmacodinamică şi toxică, cel puţin aproximativ în unele condiţii. În articol sînt trecute în revistă principalele metode de determinare a acestui coeficient şi unele rezultate experimentale legate de recentele aplicaţii ale lui. Se arată că coeficientul de repartiţie mai sus menţionat nu poate fi interpretat ca „lipofilicitatea" substanţei, ci dimpotrivă, el reprezintă „hidrofobicitatea" ei. Mai mult, acest coeficient nu poate înlocui inversul presiunii vaporilor saturaţi, ca o măsură a „puterii anestetice" a substanţei.

TOFFOLI, C., LEONARDI, R., ODERIO, A. şi TOFFOLI, F., Boll. Chim. Farm. **120**, nr. 5, mai, 1981, p. 253—272.

A. W.

LACURI ŞI VOPSELE

Determinarea inflamabilităţii vopselelor şi cernelurilor de imprimerie diluabile cu apă. Împărţirea unor produse ce conţin solvent, cum sînt vopselele şi cernelurile de imprimerie, după inflamabilitate, se face de obicei referitor la punctul de inflamare şi miscibilitatea eventuală cu apă. Vopselele şi cernelurile de imprimerie diluabile cu apă conţin mai ales apă ca diluant şi numai cantităţi reduse de solvenţi organici. În multe cazuri s-a observat o proastă concordanţă între punctul de inflamabilitate şi inflamabilitatea propriuzisă a unor asemenea produse. Autorul a urmărit prin studiul său, cercetînd inflamabilitatea unor vopsele şi cerneluri diluabile cu apă, existenţa unei concordanţe între punctul de inflamare şi inflamabilitatea produselor diluabile cu apă, folosindu-se în acest scop de o metodă de determinare a inflamabilităţii, independentă de punctul de inflamare. S-a constatat că punctul de inflamare, care a fost stabilit în condiţii statistice, este influenţat numai de raportul de concentraţii şi de temperatură. Inflamabilitatea este dependentă, însă, de viteza de evaporare, care, la rîndul ei, este dependentă de capacitatea calorică a lichidului şi de prezenţa altor componente. S-a constatat de asemenea că, după combustie, rămîne o cencentraţie reziduală de componente combustibile din probă. Această concentraţie reziduală după combustie este dependentă de celelalte componente din probă. În final se face o propunere pentru clasificarea produselor diluabile cu apă după inflamabilitatea acestora.

HANSEN, W., Farbe Lack, **87**, nr. 7, iul. 1981, p. 551—556.

E. B.

Raporturile existente între repartiţia maselor moleculare şi calitatea acoperirilor la aplicarea, prin electroforeză anodică, a vopselelor. Scopul cercetărilor autorilor a fost conceperea unui procedeu de laborator care să arate modificările calităţii băii de la electroforeza anodică, înainte de ivirea perturbărilor care pot fi percepute vizual. Acest fapt prezintă importanţă ţinînd seamă de cerinţele ridicate de calitate din industria automobilelor şi de costurile care s-ar ivi în urma unor calităţi inferioare a acoperirilor. La lăcuirea pe cale de electroforeză, prin împlăntare, părţile degresate şi fosfatate sînt introduse în baie şi acoperite pe cale anodică. Baia este formată dintr-o combinaţie de răşini de provenienţă diferită şi pigmenţi solubili în apă, parţial în stare de emulsie, parţial în stare de suspensie. După aplicarea unei tensiuni, pe caroserie (polarizată pozitiv) rezultă ioni H. În funcţie de formarea unui gradient *p*H, liantul coagulează, se lipeşte de suprafaţa fosfatată şi, după scoaterea piesei din baie, este ars în cuptor. Cu ajutorul metodei cromatografice prin permeabilitate de gel, s-a constatat că există o strînsă legătură între repartiţia maselor moleculare ale componentelor de răşini şi calitatea acoperirilor (structura suprafeţelor, protecţia contra coroziunii). În funcţie de sistem, se pot stabili concentraţii limită pentru componentele macromoleculare, care nu trebuie depăşite.

NÖMAYER, H., ROTHBÄCHER, H. şi KORN, A., Farbe Lack, **87**, nr 7, iul. 1981, p. 557—559.

E. B.

PETROL. PETROCHIMIE

Procedeul Aris — un proces petrochimic foarte eficient pentru obţinerea xilenilor izomeri. Procedeul Aris este un proces pentru izomerizarea aromaticelor C_8. El a fost realizat prin lucrări de cercetare şi dezvoltare efectuate în decurs de ani la VEB PCK Schwedt şi se bazează pe un catalizator foarte eficace dezvoltat în colaborare cu VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht". Procedeul permite prelucrarea unor amestecuri de aromatice C_8 obţinute prin extracţia lichid—lichid, a unor produse obţinute la procese de disproporţionare, respectiv transalchilare, a unor concentrate de aromatice C_8 obţinute pe cale de distilare, cît şi a unor benzine de reformare cu conţinuturi mari de nearomatice şi aromatice C_9. Catalizatorul folosit, K 8830, se caracterizează, printre altele, prin rezerva lui de activitate, condiţionată de o aciditate în exces. Această aciditate poate fi influenţată reversibil, ceea ce permite o dirijare a activităţii catalizatorului. Reducerea consumurilor specifice după regenerare este un rezultat al cercetărilor cu privire la posibilităţile de micşorare a pierderilor de aromatice C_8 pe catalizator. Pentru aceasta s-a urmărit reducerea formării de hidrocarburi aromatice şi transformarea parafinelor în aromatice C_8.

KLEMPIN, J., FRANKE, H., SCHREIBER, E., LIMMER, H., HÖPFNER, E. şi LIPPOLD, F., Chem. Tech. (Leipzig), nr. 7, iul. 1981, p. 356—358.

E. B.

Hidrogenarea asfaltenelor din ţiţei. Reziduurile de la ţiţei reprezintă o rezervă importantă pentru o intensivă valorificare pe cale chimică a petrolului brut, şi anume cu ajutorul unor procese de scindare. Deoarece aceste procese se desfăşoară de obicei catalitic, problema importantă este înlăturarea sau limitarea esenţială a acţiunii dezactivante a asfaltenelor şi răşinilor asupra catalizatorilor folosiţi. La prelucrarea catalitică a reziduurilor de ţiţei, importanţă are prezenţa asfaltenelor prin faptul că cinetica transformării lor influenţează formarea de fracţiuni uleioase cît şi cea de carbene şi carboide. Problemele legate de hidro-

cracarea fracţiunilor de la reziduurile de ţiţei, în cadrul cărora hidrogenarea asfaltenelor reprezintă o reacţie-cheie, sînt deosebit de actuale. Autorii au efectuat încercări-model de hidrogenare cu asfaltene izolate, adică în condiţii în care componentele nu sînt stabilizate în sistem coloidal. Pentru a se realiza o apropiere cît mai mare de aplicarea în practică, au fost alese condiţii tipic tehnologice, un domeniu de temperatură de 300—450°C, o presiune de hidrogen de 10 MPa (autoclavă cu presiune) şi un catalizator tipic de hidrorafinare $Co-Mo/Al_2O_3$. Ca solvent, s-a folosit decalina. Pentru caracterizarea elementară a desfăşurării hidrogenării asfaltenelor s-a folosit eliminarea heteroatomului (S sau N). De aceasta este legată scăderea masei moleculare relative, medii, a acestor substanţe, care este cauzată parţial şi de hidrogenoliza legăturilor C—C. Ca alţi parametri de structură care au fost urmăriţi se menţionează gradul de substituţie a poziţiilor periferice ale sistemului poliaromatic, aromaticitatea, numărul mediu de atomi de carbon în substituentul alchilic. Confirmarea valabilităţii premiselor făcute a fost posibilă prin combinarea metodei ^{1}H-r.m.n. cu metoda ^{13}C-r.m.n.

SEBOR, G., WEISSER, O. şi HÁJEK, M., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 7, iul. 1981, p. 362—365.

E. B.

COROZIUNE

Dependenţa de grosimea stratului a densităţii porilor şi a parametrilor de repartiţie a mărimii aparente a porilor. Lucrarea tratează studii statistice privind mărimea aparentă a porilor şi a densităţii medii a porilor în funcţie de grosimea straturilor de Cu—Ni. Densităţile medii de pori scad cu creşterea grosimii stratului. Densităţile de frecvenţă a porilor scad exponenţial cu creşterea mărimii aparente a porilor; o repartiţie exponenţială a mărimilor aparente ale porilor poate fi admisă ca o bună aproximare. Cu creşterea grosimii stratului, mărimea aparentă maximă determinată de pori, media aritmetică a mărimii aparente de pori şi împrăştierea sa, cît şi parametrii de repartiţie K_1 şi d_{po} (valoarea aşteptată a mărimii aparente a porilor) scad, iar panta dreptei de regresie şi exponenţii cresc. Pe baza creşterii exponenţilor, odată cu creşterea grosimii stratului şi a mărimii constatate a porilor, se înregistrează sistematic mai puţini pori, iar mărimea medie aparentă de pori creşte.

STANGE, H. W., şi SCHRÖDER, J.-D., Korrosion, 12, nr. 4, 1981, p. 176—186.

A. W.

Despre coroziunea pătrunsă a oţelurilor de CrNi în ape neutre, cu transfer termic concomitent. Articolul relatează despre cercetări electrochimice efectuate în legătură cu coroziunea pătrunsă a oţelurilor de CrNi în ape de răcire, cu transfer termic concomitent de la oţel la apă, în funcţie de calitatea şi temperatura apei, de intensitatea curentului termic şi compoziţia aliajului. Potenţialul de repasivare al oţelurilor este caracterizat, la o temperatură constantă a apei şi cu curent termic constant, prin relaţii generale de forma $E_{rep.} = A + b.\log c_{(Cl^-)}$, unde constantele A şi b depind de compoziţia oţelului. Drept urmare, relaţiile dintre diferite oţeluri sînt dependente şi ele de concentraţia de clorură. Temperatura apei şi duritatea apei nu influenţează $R_{rep.}$ în mod semnificativ, în domeniul studiat. Negativarea lui $E_{rep.}$ cu creşterea curentului termic este discutată în lumina dependenţei de temperatură a acestui potenţial, în lipsa curentului termic.

RIEDEL, G., VOIGT, C. şi WERNER, H., Korrosion, 12, nr. 4, 1981, p. 163—175.

A. W.

Comportarea anodică a aliajelor Nb—Co în mediu alcalin. Aliajele de Nb—Co sînt stabile la coroziune în circuit deschis în prezenţă de oxigen în soluţii de KOH 25% cînd conţinutul de Co este mai mare de 50%. Sub acest conţinut probele expuse în aceleaşi condiţii au fost dezagregate după 30 de zile. Prin polarizarea anodică a aliajelor s-a observat o dizolvare activă urmată de pasivizare. În prezenţă de cobalt are loc o degajare intensă de oxigen. Analiza prin spectroscopie electronică Augera niobiului pur şi a aliajelor cu 30 şi 90% cobalt au indicat faptul că filmul de oxid creşte neregulat în funcţie de natura suprafeţei. Astfel pentru o polarizare anodică identică filmul de oxid al niobiului pur era de $4{,}13.10^{-2}$ μm, al aliajului cu 30% Co 0,10 μm, iar al aliajului cu 90% Co 8.10^{-4} μm. Profilul concentraţiei determinat spectroscopic a indicat o dizolvare preferenţială a Nb din stratul de oxid în comparaţie cu cobaltul.

UMETSU, Y., BAILLON, J. P., PIRON, D. L., şi BELANGER, G., Can. J. Chem., 59, nr. 11, 1 iun. 1981, p. 1580—1584.

I. B.

Înhibarea ruperii sensibile la influenţe ale mediului. Cu toate că acţiunile reciproce dintre structura aliajului şi fenomenele electrochimice în cazul tensionării sînt complicate şi incomplet cunoscute, factorii principali din punctul de vedere al fisurării sub acţiunea coroziunii sub tensionare şi al oboselii corosive, precum şi al influenţei mediului, sînt următorii: Relaţia critică dintre activitate şi inactivitate în privinţa procesului de pătrundere în metal, sau posibilitatea provocării uşoare a rigidizării sub acţiunea hidrogenului. Dispunem de date relativ puţine, mai mult de natură ad hoc, cu privire la inhibarea oboselii corosive, dar principiile de bază nu pot fi mult diferite de cele privind fisurarea sub acţiunea coroziunii sub tensionare. Cu privire la acest din urmă fenomen de coroziune, se pot găsi date mai multe şi mai demne de încredere. Aceste date arată că inhibitorii exercită acţiune protectoare prin modificarea relaţiei critice dintre activitate şi inactivitate, influenţează asupra funcţionării elementelor locale, ceea ce în unele cazuri au un rol în fisurarea intergranulară, împiedică pătrunderea hidrogenului în metal sau aduc potenţialul la o valoare necritică. Inhibitori „siguri" sînt aceia care funcţionează după unul sau mai multe din primele trei mecanisme. Acele substanţe însă, care aduc potenţialul de coroziune la o valoare aflată în afara limitei de potenţial critice de fisurare, nu pot fi considerate sigure, deoarece orice acţiune, care readuce potenţialul în domeniul critic, provoacă de obicei o fisurare, în pofida prezenţei aşa-numitului inhibitor.

PARKINS, R. N., Korróziós Figyelő, 21, nr. 3, 1981, p. 43—53

A. W.

Lecitine vegetale ca agenţi de protecţie anticorosivă. Lecitina din soia, fracţiunea solubilă în alcool obţinută din ea, precum şi produsele ei de acetilare şi de hidroliză au o acţiune de inhibare a coroziunii plăcilor de fier, care au fost stropite cu o soluţie 5% de clorură de sodiu, dacă sînt aplicaţi în stare lipsită de ulei împreună cu parafine. Acţiunea cea mai favorabilă a fost observată la un strat protector, care conţinea părţi egale de parafină 56/58 şi lecitină de soia hidrolizată cu 13,7% lizo-compuşi.

PARDUN, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 14, 3 sept. 1981, p. 409—411.

A. W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Purificarea gazelor reziduale de ceaţa şi picăturile de acid sulfuric. Se descriu caracteristicile materialelor filtrante, folosite în instalaţiile moderne de producere a H_2SO_4 prin tehnologia de dublu contact şi dublu absorbţie, pentru captarea aerosolilor („ceţii"), cu dimensiunile particulelor de H_2SO_4 de 0,5—3,0 microni şi a picăturilor, cu dimensiunile mai mari de 3 microni. Se dau date privind materialele filtrante din sticlă, ţesături din metal, polimeri, pîslă ş.a. şi se recomandă unele soluţii constructive ale aparatelor de absorbţie.

IAŞKE, E. V., FILATOV, I. V., KOLGONOV, V. A. şi NEDOBOROV, I. N., Him. Prom., nr. 7, iul. 1981, p. 419—421.

E. B.

Procedee speciale pentru înlăturarea unor reziduuri industriale — consecinţele şi tendinţele de dezvoltare. Cantitatea şi compoziţia reziduurilor adunate, transportate şi înlăturate anual în Republica Federală Germană nu sînt cunoscute exact deşi există posibilităţi de sesi-

zare a acestora. Astfel, încă la mijlocul anilor 70 s-a aşteptat la rate de creştere a reziduurilor speciale de 4%, creştere care nu a avut, însă, loc. Dimpotrivă, din 1977/1978 s-a observat o uşoară regresiune a cantităţilor de reziduuri speciale. Cauzele tendinţei de micşorare a cantităţilor de reziduuri speciale ar fi următoarele: Odată cu costurile crescînde pentru înlăturarea reziduurilor speciale şi a costurilor crescînde de materii prime şi de energie, prelucrarea reziduurilor capătă un interes crescînd. Tehnologii de revalorificare care, din motive economice, nu au fost aplicate, intră în zona de rentabilitate. Din acelaşi motiv există tendinţa spre tehnologii sărace în reziduuri sau tehnologii la care rezultă reziduuri nedăunătoare sau reprelucrabile. Se face o privire de ansamblu şi o evaluare a diferitelor procedee pentru înlăturarea reziduurilor speciale: introducerea la adîncimi mari a apelor reziduale sau produselor dăunătoare lichide în golurile umplute de apă sărată existente în roci, încapsularea şi întărirea unor produse dăunătoare în ciment, silicaţi, epoxizi şi compuşi organici cu sulf, lianţi organici etc., arderea pe mare a unor reziduuri formate din hidrocarburi clorurate, introducerea unor reziduuri industriale în mare.

SCHMITT-TEGGE, J. D., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 6, iun. 1981, p. 418—423.

E. B.

Poluarea mediului de instalaţiile de pesticide. Produsele de poluare a mediului din instalaţiile de pesticide sînt în principal compuşi organici cu fosfor şi cu clor, carbamaţi, acizi fenoxidici, derivaţi ai acestor compuşi şi compuşi anorganici. Din examinarea compoziţiei acestor produse poluante se poate constata că prin recuperarea diferiţilor constituenţi s-ar obţine produse foarte preţioase. Recuperarea este însă foarte dificilă atît datorită concentraţiilor scăzute ale constituenţilor, cît şi a diversităţii acestora. Sînt prezentate metode analitice de determinare a compoziţiei produselor poluante şi se propun metode de reducere a pericolului de poluare a mediului de către instalaţiile de pesticide.

DUTTACHOWDHURY, S. R., GHOSE, J. L., LONSANE, B. K., RAGHAVAN. K. V. şi SANDHU J. S. J. Scient. Ind. Res., 40, nr. 2, feb. 1981, p. 125—131.

I. B.

Calculul numeric al poluării generate de ardere. Este propus un model matematic al formării de poluanţi, a cărui valabilitate a fost verificată prin comparare cu date experimentale. Calculele efectuate pentru diferite arzătoare au fost extinse pentru situaţii de flux, în care nu se dispunea de măsurători experimentale. Testările au fost realizate la costuri mai scăzute decît costul echivalent al măsurătorilor, ceea ce sugerează necesitatea folosirii acestui procedeu pentru dimensionarea cuptoarelor şi a arzătoarelor, care funcţionează cu emisii reduse de oxizi de azot.

KHALIL, E. E., Riv. dei Comb., 35, nr. 4, apr. 1981, p. 193—200.

I. B.

DIVERSE

Genetică: sarcini, posibilităţi şi limite în biotehnologie. Procedeele biotehnologice, care se bazează pe capacităţile de metabolizare ale microorganismelor, au dobîndit în ultimii ani importanţă crescîndă. Pe de o parte, ciupercile şi bacterii sînt folosite în industria fermentativă ca producători de substanţe (de exemplu, antibiotice) sau transformatori de substanţe (de exemplu, producţia de steroide). Pe de altă parte, găsesc folosire pentru recuperarea de energie în aşa-numitele procese de reciclare (de exemplu, la degradarea pieilor, producţia de ciuperci comestibile). Valoarea economică a unui procedeu biotehnologic depinde în mare măsură de capacitatea microorganismului respectiv. Scopul de cercetare a geneticii constă tocmai, ca prin manipulare experimentală, să realizeze o creştere a acestei capacităţi. După discutarea diferitelor posibilităţi experimentale, se arată în ce mod cunoştinţele cercetării fundamentale pot fi aplicate în biotehnologie. Ca exemple s-au ales: obţinerea de proteine din monocelule (Singel Cell Protein, SCP), controlul genetic al morfogenezei, îmbătrînirea (senescenţa) soiului de ciuperci şi slăbirea productivităţii. Urmărirea acestor probleme a condus la descoperirea de DNA similară plasmei, un nou cîmp de investigaţii prin faptul că deschide posibilitatea de a extinde clonarea şi asupra unor ciuperci filamentoase. Aplicarea în practică a geneticii are, însă, anumite limite. Este cazul, în special, al manipulării genelor. La aplicarea metodelor genetice în biotehnologie trebuie să se ţină seamă de problemele legate de greutăţile de coexistenţă şi de informare genetică a unor organisme înrudite; incapacitatea celulelor, după obţinerea unei informaţii genetice străine, să mai producă un produs stabil; stabilitatea informaţiei genetice după hibridizare.

ESSER, K., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 6, iun. 1981, p. 401—408.

E. B.

Inflamabilitatea benzenului, a toluenului şi a xilenilor. Măsurători recente ale inflamabilităţii vaporilor de benzen, de toluen şi de xileni în aer, la temperaturi de 20—250°C şi presiunea atmosferică, au arătat că domeniul de inflamabilitate al acestor hidrocarburi este mai îngust decît s-a presupus. Au fost elaborate diagrame de inflamabilitate a sistemelor hidrocarbură-oxigen-azot, care indică o lărgire moderată a valorilor limită de inflamabilitate cu creşterea temperaturii.

FIUMARA, A. şi AVELLA, F., Riv. dei Comb., 35, nr. 2—3, feb.-mart. 1981, p. 118—125.

I. B.

Analitica uleiurilor citrice, avîndu-se în vedere în deosebi uleiul de Bergamot. Consideraţii economice au dus la alegerea uleiului de Bergamot drept obiect al unei analize totale. În acest ulei au fost identificate în total 143 componente, confirmîndu-se astfel în întregime datele stabilite anterior de alţi autori, după introducerea cromatografiei de gaze pe coloană capilară. Prezenta lucrare se rezumă la redarea unor elemente noi cu privire la existenţa substanţelor terpenoide printre cei 77 de compuşi identificaţi pentru întîia oară în uleiul de Bergamot.

SCHENK, H. P. şi LAMPARSKY, D., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 13, 13 aug. 1981, p. 363—369.

A. W.

Uleiurile fructelor citrice „agrumen" — componentele naturale universale pentru parfumerie. Lucrarea abordează problema importanţei uleiurilor de agrumen şi a uleiurilor eterice înrudite, precum şi a substanţelor odorante corespunzătoare. Cu ajutorul unui ordinator au fost controlate 5 000 de compoziţii, înregistrîndu-se frecvenţa substanţelor odorante utilizate: ulei de Bergamot 11,4%, substanţe odorante de Bergamot 25%, ulei de lămîi 11,9%, nuanţe citrice similare 12,9% ulei de portocale 18,9%, ulei de mandarine 2,3%, ulei de chitră 3,4%.

KNOLIMANN, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 13, 13 aug. 1981, p. 170171.

A. W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-

Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

a reliable business partner:

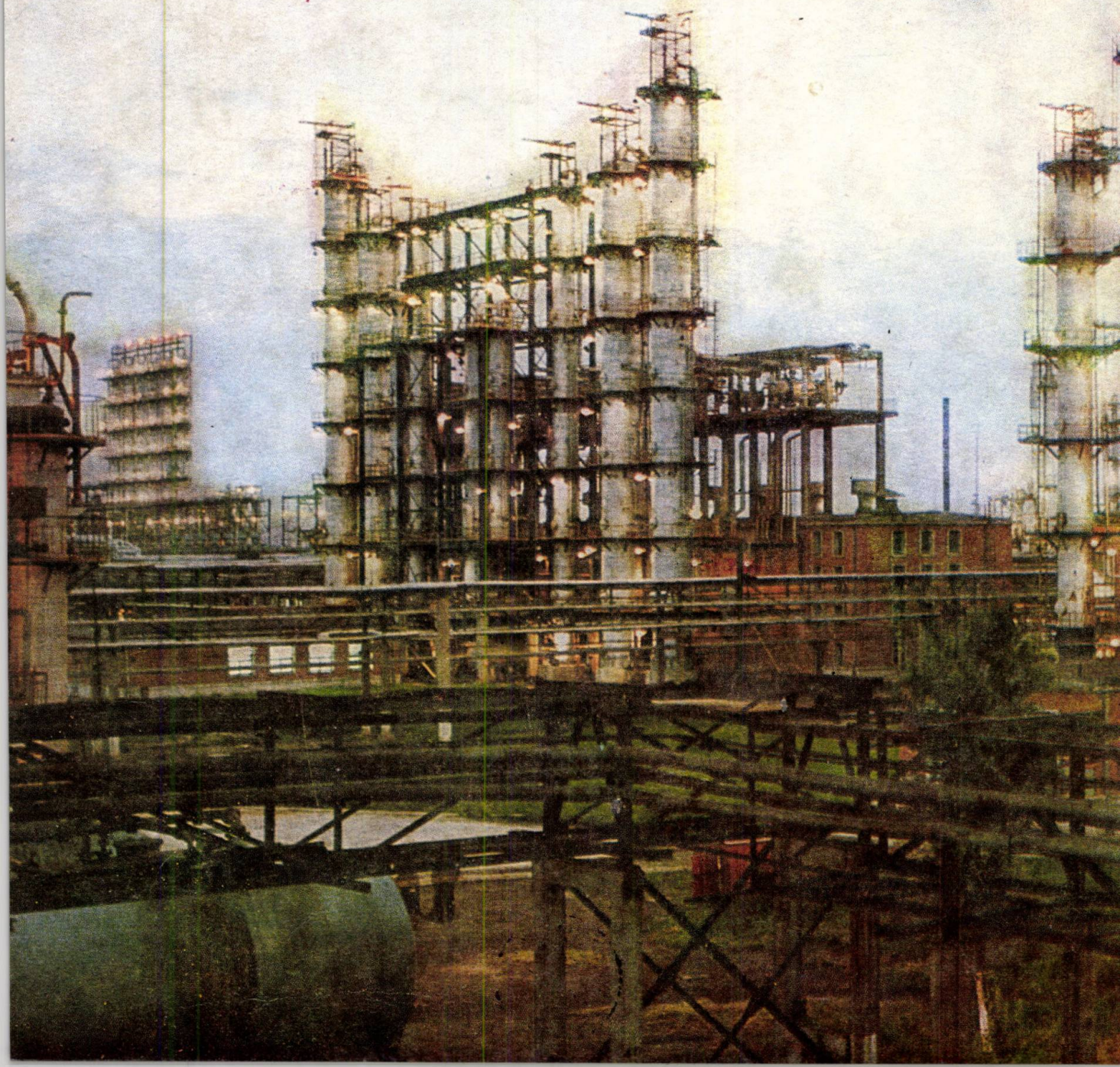
ROMANIAN CHEMISTRY

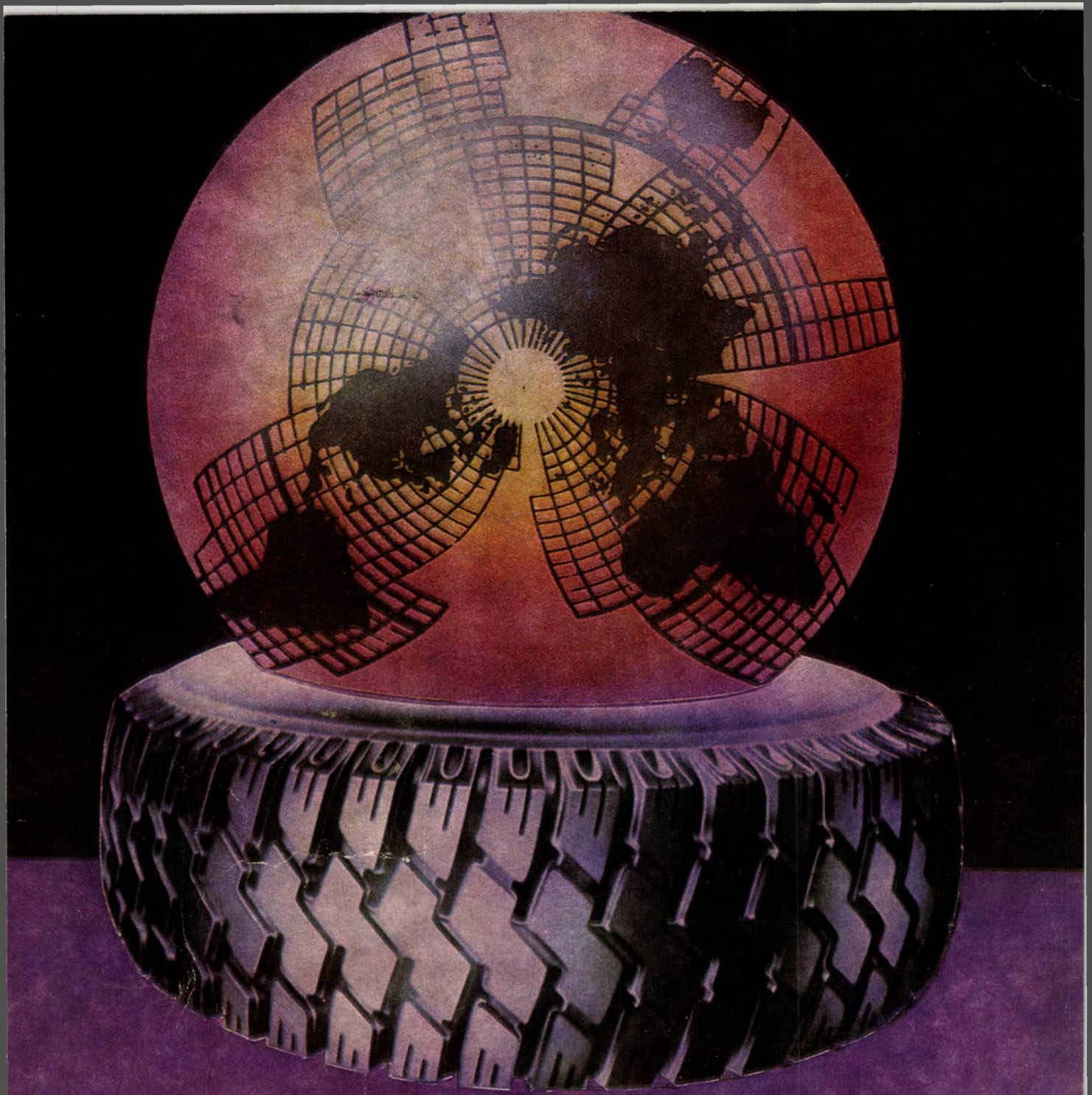
Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 100 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT





INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

E 1446

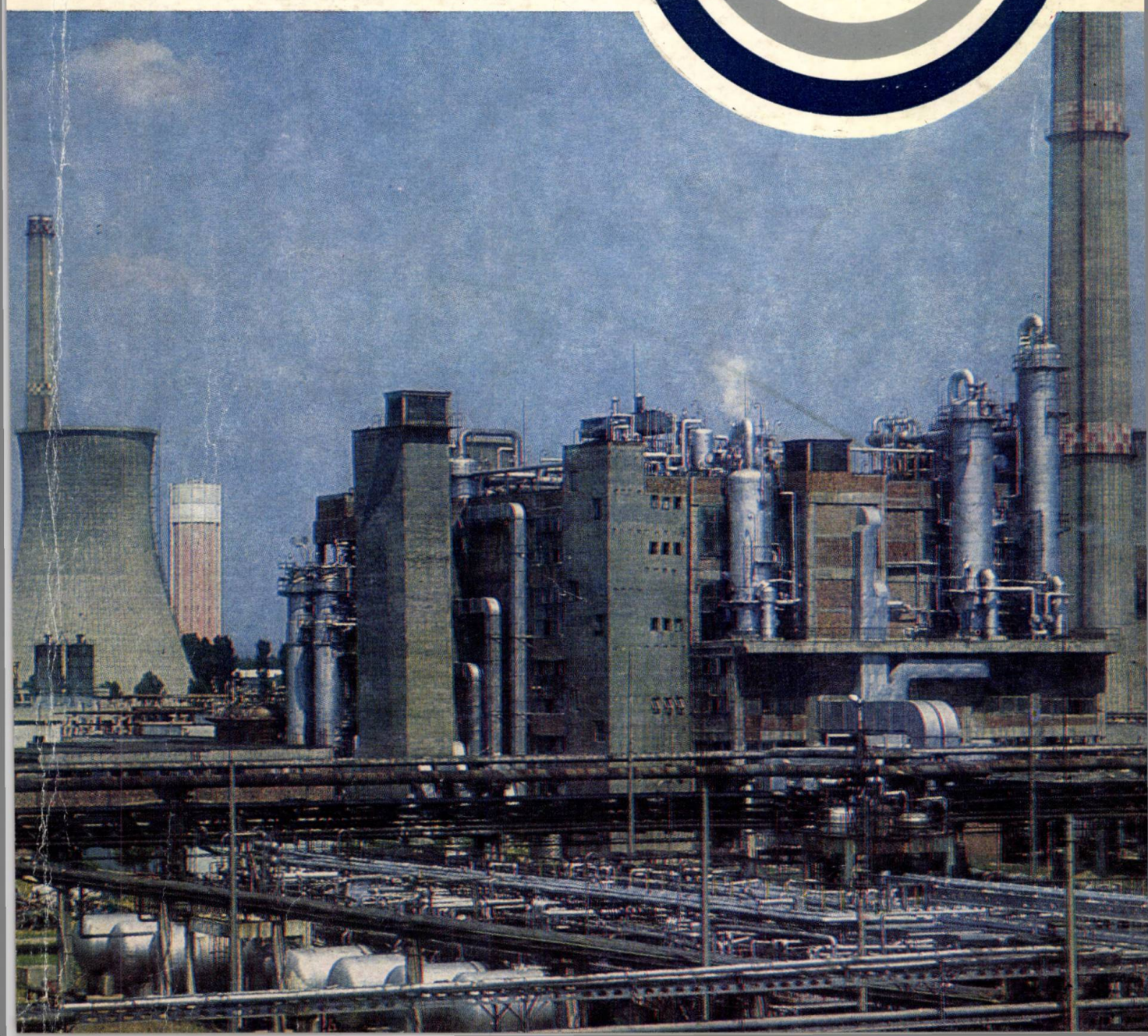
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

februarie 1982
vol. 33 pag. 105—208
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (2) 105—208 (1982)

REFERATIVA

2



romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenţei • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Februarie 1982
vol. 33 pag. 105—208
Chem. Abstr.:
RCBUAU 33 (2) 105—208

2

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

CR. SIMIONESCU şi V. I. POPA
Confruntarea dintre petrochimie — lignochimie şi progresul societăţii 109

E. BARBACARU, H. W. LANGFELD şi D. CÎNDEA
Spectrele de absorbţie ale unor coloranţi monoazoici cationici 115

C. CĂLIN, A. MIHAI şi C. STOENESCU
Determinarea rezistenţei la lumină a unor înălbitori optici aplicaţi pe suporturi textile 117

EM. CHIFU şi M. TOMOAIA—COTIŞEL
Filme mixte de pigmenţi carotinoidici şi lipide la interfaţa aer/apă 125

E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. POPOIU, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA, P. SPACU şi C. GHEORGHIU
Valorificarea complexă a componenţilor catalizatorului uzat de tip $Pt/SiO_2-Al_2O_3$, utilizat la izomerizarea *m*-xilenului 132

I. V. NICOLESCU, EM. ANGELESCU şi A. ANGELESCU
Corelaţii între proprietăţile catalitice şi cele fizico-structurale ale complecşilor organometalici $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$. V 137

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU şi L. CONSTANTINESCU
Îmbunătăţirea stabilităţii chimice a suprafeţelor de sticlă prin tratament termochimic 142

D. RADU
Caracteristici stereochimice ale structurilor vitroase 147

R. ZAMFIRACHE, A. NICULĂESCU şi E. DACIN
Model matematic şi program de calcul pentru filtrele rotative cu vid 150

R. MIHAIL, GH. MARIA şi AL. ISOPESCU
Simularea radiaţiei în incinte radiante. II. Program de calcul pentru o incintă radiantă conţinînd un reactor tubular, absorbitor 157

E. NEGOESCU, M. BOTEA, L. MUTIHAC, C. FĂRĂIANU, M. CULEA şi N. PALIBRODA
Studii de caracterizare calitativă a compoziţiei unor extracte obţinute din florile de muşeţel 162

C. CONSTANTINESCU, M. GEORGESCU şi G. GHEORMA
Studiul spectrofotometric al reacţiei Tl (III) cu Astraphloxine G 167

G. POPESCU, G. FONTANELLA şi I. PEPENAR
Utilizarea metodei potenţiodinamice pentru selecţia rapidă a uleiurilor minerale anticorosive 170

J. FAZAKAS
Determinarea plumbului din unele ape minerale carbogazoase prin spectrometrie de absorbţie atomică cu tub de grafit 173

S. CREŢU şi B. POPESCU
Efecte inhibitoare de coroziune determinate de săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu în medii de acid sulfuric 177

ŞT. TEODORESCU şi C. LEUCUŢIA
Contribuţii la calculul sistemelor de ancoraj al aparatelor de tip coloană 182

SCURTE COMUNICĂRI

AL. STANCU şi C. POPA
Contribuţii la cercetarea echilibrului reacţiei de formare a acidului sulfuric la arderea combustibililor cu sulf 185

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

L. KÉKEDY
Senzori ceramici pentru gaze. I. Electroliţi solizi 186

● Noutăţi pe meridiane 195 ● Din ţările socialiste 201 ● Documentare 202
● Recenzii 108, 114, 136, 141, 166 ● Brevete 146, 184, 194

COPERTA: Combinatul petrochimic — Brazi. Vedere parţială.

CONTENTS

CR. SIMIONESCU, V. I. POPA

Competition between Petrochemistry – Lignochemistry and Progress of Society 109

E. BARBACARU, H. W. LANGFELD, D. CÎNDEA

Absorption Spectra of some Cationic Monoazoic Dyes 115

C. CĂLIN, A. MIHAI, C. STOENESCU

Determination of Light Resistance of some Optical Bleaching Agents Applied on Textile Carriers 117

E. CHIFU, M. TOMOAIA-COTIŞEL

Mixed Films of Carotenoid Pigments and Lipides a the Air/Water Ineterface 125

E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. POPOIU, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA, P. SPACU, C. GHEORGHIU

The Complex Use of the Components of Spent Pt/SiO_2 – Al_2O_3 Catalyst for *m*-Xylene Isomerization 132

I.V. NICOLESCU, EM. ANGELESCU, A. ANGELESCU

Correlations between Catalytic and Physico-Structural Properties of Organometallic Complexes $Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$. V 137

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU, L. CONSTANTINESCU

Improvement of Chemical Durability of Glass Surfaces 142

D. RADU

Stereochemical Characteristics of Vitreous Structures 147

R. ZAMFIRACHE, A. NICULĂESCU, E. DACIN

Mathematic Model and Computation Progrm for Vacuum Rotary Filters 150

R. MIHAIL, GH. MARIA, AL. ISOPESCU

Simulation of Radiation in Radiative Enclosures. II. A Computational Program for a Radiative Enclosure Containing an Absorbant Tubular Reactor 157

E. NEGOESCU, M. BOTEA, L. MUTIHAC, C. FĂRĂIANU, M CULEA, N. PALIBRODA

Qualitative Study on Compositions of Extracts Obtained from Indigenous Chamomilla Flowers 162

C. CONSTANTINESCU, M. GEORGESCU, G. GHEORMA

Spectrophotometric Study of Tl (III) Reaction with Astraphloxine G 167

G. POPESCU, G. FONTANELLA, I. PEPENAR

Utilization of Potentiodynamic Method for the Rapid Selection of Anticorrosive Mineral Oils 170

J. FAZAKAS

Determination of Lead in Carbogaseous Mineral Waters by Graphite Furnace – Atomic Absorption Spectrometry 173

S. CREŢU, B. POPESCU

Corrosion Inhibitor Effects Determined by the Quaternary Salts of Alkylamidoalkylene Ammonium in Sulphuric Acid Media 177

ŞT. TEODORESCU, C. LEUCUŢIA

Contributions to the Calculation of Anchoring Systems to the Column Type Apparatuses 182

BRIEF REPORTS

AL. STANCU, C. POPA

Contributions to the Investigation of the Equilibrium for the Formation Reaction of Sulphuric Acid by Burning Fuels with Sulphur 185

SCIENTIFIC NEWS

L. KÉKEDY

Ceramic Sensors for Gas. I. Solid Electrolytes 186

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R – 7713 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

COVER: Petrochemical Plant – Brazi. Partial View.

СОДЕРЖАНИЕ

ХР. СИМИОНЕСКУ, В. И. ПОПА

Конфронтация между нефтехимией и лигнохимией общественный прогресс 109

Е. БАРБАКАРУ, Х. В. ЛАНГФЕЛЬД, Д. КЫНДЯ

Адсорбционные спектры некоторых катионных моноазокрасителей. 115

К. КЭЛИН, А. МИХАЙ, К. СТОЕНЕСКУ

Определение светостойкости некоторых оптических отбеливающих веществ, нанесенных на текстильных носителяк 117

Е. КИФУ, М. ТОМОАЯ—КОТИШЕЛЬ

Смешанные пленки из капотиноидных пипментов и липидов на поворхности раздела воздух/вода 125

Е. ДЖОРДЖЕСКУ, Ф. ЗЭЛАРУ, С. ПОПОЮ, Г. ШЕРБАН, Д. ГОЙДЯ, П. СПАКУ, К. ГЕОРГИЮ

Комплексное использование компонентов отработанного катализатора типа $Pt/SiO_2 — Al_2O_3$, применяемого при изомеризации м — ксилола 132

И. В. НИКОЛЕСКУ, ЕМ. АНДЖЕЛЕСКУ, А. АНДЖЕЛЕСКУ

Корреляции между каталитическими и физико-структурными свойствами металлорганических комплексов $Ni(C_5H_7O_2)_2 — AlCl(C_2H_5)_2 — P(C_6H_5)_3$ .V 137

М. ЗАХАРЕСКУ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, Г. ЖИТЯНУ, Л. КОНСТАНТИНЕСКУ

Улучшение химической стойкости стеклянных поверхностей термохимической обработкой 142

Д. РАДУ

Стеерохимические характеристики стеклообразных структур 147

Р. ЗАМФИРАКЕ, А. НИКУЛЭЕСКУ, Е. ДАЧИН

Математическая модель ирасчетная программа дяяротационных вакуумных фильтров 150

Р. МИХАИЛ, Г. МАРИЯ, АЛ. ИСОПЕСКУ

Симулирование излучения в излучающих помещениях. II. Вычислительная программа для излучающего помещения, содержащего абсорбирующий, трубчатый реактор 157

Е. НЕГОЕСКУ, М. БОТЯ, Л. МУТИХАК, К. ПЭРЭЯНУ. М. КУЛЯ, Н. ПАЛИБРОДА

Исследования по качественной характеристике состава некоторых экстрактов, получаемых из цветов отечественной ромашки 162

К. КОНСТАНТИНЕСКУ, М. ДЖЕОРДЖЕСКУ, Г. ГЕОРМА

Спектрофотометрическое изучение реакции Т (III) с астрафлоксином Г 167

Г. ПОПЕСКУ, Г. ФОНТАНЕЛЛА, И. ПЕПЕНАР

Применение потенциодинамического метода для ускоренного подбора антикоррозионных минеральных масел 170

И. ФАЗАКАШ

Определение свинца в некоторых углекислых минеральных водах атомно-абсорбционной спектрофотометрией с графитной трубкой 173

С. КРЕЦУ, Б. ПОПЕСКУ

Ингибирующие коррозию эффекты, наведенные четвертичными солями алкиламидоалкиленаммония в сернокислотных средах 177

ШТ. ТЕОДОРЕСКУ, К. ЛЕУКУЦИЯ

Вклад в расчет систем закрепления аппаратов типа колонны 182

КРАТКИЕ СООБЩЕННЯ

АЛ. СТАНКУ, К. ПОПА

Вклад в исследование равновесия реакции образования серной кислоты при сгорании серусодержащих топлив. 185

НАУЧНЫИ НОВОСТЙ

Л. КЕКЕДИ

Керамические сензоры для газов. I. Твердые электролиты 186

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12 – 202, România

ОБЛОЖКА:
Нефтехимический Комбинат – Врази. Частичный вид.

INHALT

CR. SIMIONESCU, V. I. POPA

Gegenüberstellung von Petrochemie—Lignochemie und Fortschritt der Gesellschaft 109

E. BARBACARU, H. W. LANGFELD, D. CÎNDEA

Absorbtionsspektren einiger kationischer Monoazofarbstoffe 115

C. CĂLIN, A. MIHAI, C. STOENESCU

Bestimmung der Lichtbeständigkeit einiger auf Textilunterlagen aufgetragener optischer Bleichmittel 117

E. CHIFU, M. TOMOAIA-COSTIŞEL

Mischfilme aus karotinoidischen Pigmenten und Lipoiden an der Grenzfläche Luft/Wasser 125

E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. POPOIU, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA P. SPACU, C. GHEORGHIU

Komplexe Verwertung der Bestandteile des abgenutzten Katalysators vom Typ Pt/SiO_2-Al_2O_3 verwendet bei der Izomerisation von *m*-Xylol 132

I. V. NICOLESCU, EM. ANGELESCU, A. ANGELESCU

Verhältnisse zwischen den katalytischen und den physikalisch-strukturellen Eigenschaften der metallorganischen Komplexverbindungen $Ni(C_5H_7O_2)_2$-$AlCl(C_2H_5)_2$-$P(C_6H_5)_3$. V 137

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU, L. CONSTANTINESCU

Verbesserung der chemischen Beständigkeit von Glasoberflächen durch thermochemische Behandlung 142

D. RADU

Stereochemische Kenndaten der Glasstrukturen 147

R. ZAMFIRACHE, A. NICULĂESCU, E. DACIN

Mathematisches Modell und Rechenprogramm für Vakuumdrehfilter 150

R. MIHAIL, GH. MARIA, AL. ISOPESCU

Simulation der Strahlung in Strahlungskammern. II. Rechenprogramm für eine Strahlungskammer mit einem eingebauten absorbierenden rohrförmigen Reaktor 157

E. NEGOESCU, M. BOTEA, L. MUTIHAC, C. FĂRĂIANU, M. CULEA, N. POLIBRODA

Studien der qualitativen Kennzeichnung der aus Kamillenblüten einheimischer Herkunft gewonnenen Extrakten 162

C. CONSTANTINESCU, M. GEORGESCU, G. GHEORMA

Spektrophotometrisches Studium der Reaktion von T1 (III) mit Astraphloxine G 167

G. POPESCU, G. FONTANELLA, I. PEPENAR

Anwendung der potentiodynamischen Methode bei der Schnellauswahl korrosionshemmender Mineralöle 170

J. FAZAKAS

Nachweis von Blei in einigen kohlensäurehaltigen Mineralwässern durch Atomabsorbtionsspektrophotometrie mit Graphitröhre 173

S. CREŢU, B. POPESCU

Von quaternären Alkylamido-alkylenammoniumsalzen in Schwefelsäuremedien bewirkten korrosionshemmenden Effekten 177

ŞT. TEODORESCU, C. LEUCUŢIA

Beiträge zur Berechnung der Verankerungssysteme kolonnenartiger Apparate 182

KURZFASSUNGEN

AL. STANCU, C. POPA

Beiträge zur Erforschung des Gleichgewichts der Bildungsreaktion von Schwefelsäure bei der Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe 185

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

L. KÉKEDY

Keramische Sensoren für Gase. I. Feste Elektrolyte 186

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R — 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Das Petrochemische Kombinat – Brazi. Teilansicht

SOMMAIRE

CR. SIMIONESCU, V. I. POPA

Confrontation entre pétrochimie-lignochimie et le progrès de la société 109

E. BARBACARU, H. W. LANGFELD, D. CÎNDEA

Spectres d'absorption de quelques colorants monoazoïques cationiques 115

C. CĂLIN, A. MIHAI, C. STOENESCU

Détermination de la résistance à la lumière de quelques décolorants optiques appliqués à supports textiles 117

E. CHIFU, M. TOMOAIA-COTIŞEL

Films mixtesti de pigments carotinoïdiques et de lipides à l'interface air/eau 125

E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. POPOIU, GH. ŞERBAN, D. GOIDEA P. SPACU, G. GHEORGHIU

Valorisation complexe des composants du catalyseur usé de type Pt/SiO_2 Al_2O_3, utilisé à l'isomérisation du *m*-xylène 132

I. V. NICOLESCU, EM. ANGELESCU, A. ANGELESCU

Correlations entre les propriétés de catalyse et celles physico-structurales des complexes organo-métalliques $Ni(C_5H_7O_2)_2$- $AlCl(C_2H_5)_2$-$P(C_6H_5)_3$.V 137

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU, L. CONSTANTINESCU

Amélioration de la stabilité chimique des surfaces en verre par traitement thermochimique 142

D. RADU

Caractéristiques stéréochimiques des structures vitreuses 147

R. ZAMFIRACHE, A. NICULĂESCU. E, DACIN

Modèle mathématique et programme de calcul pour les filtres rotatifs à vide 150

R. MIHAIL, GH· MARIA, AL. ISOPESCU

Simulation de la radiation dans des enceintes radiantes. II. Programme de calcul pour une enceinte radiante qui contenent un réacteur tubulaire, absorbant 157

E. NEGOESCU, M. BOTEA, L. MUTIHAC, C. FĂRĂIANU, M. CULEA, N. PALIBRODA

Etudes de caractérisation qualitative de la composition de quelques extraits obtenus des fleurs de camomille de provenance indigène. I 162

C. CONSTANTINESCU, M. GEORGESCU, G. GHEORMA

Etude spectrophotométrique de la réaction T1 (III) à Astraphloxyne G 167

G. POPESCU, G. FONTANELLE, I. PEPENAR

Utilisation de la méthode potentiodynamique pour la sélection rapide des huiles minérales anticorrosives 170

J. FAZAKAS

Détermination du plomb de quelques eaux minérales carbogazeuses par spectrophotométrie d'absorption atomique à tube de graphite 173

S. CREŢU, B. POPESCU

Effets inhibiteurs de corrosion déterminés par les sels quaternaires d'alkylamidoalkylenammonium en milieux d'acide sulfurique 177

ŞT. TEODORESCU, C. LEUCUŢIA

Contributions au calcul des systèmes d'ancroge des appareils de type colonne 182

BRÈVES COMMUNICATIONS

AL. STANCU, C. POPA

Contributions à la recherche de l'équilibre de la réaction de formation de l'acide sulfurique au brûlage des combustibles à sulf. 185

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

L. KÉKEDY

Sensors céramiques pour gaz. I. Electrolystes solides 186

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R — 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: Combinat Pétrochimique — Brazi. Vué partielle

recenzie

AL. PAVEL: „Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie)" Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981, 447 pag.

Lucrarea, elaborată pe baza programei analitice a disciplinei omonime, audiate de studenţii-ingineri) în specialitatea „Tehnologia prelucrării petrolului şi petrochimie" de la Institutul de petrol şi gaze-Ploieşti, este organizată în două părţi, precedate de o introducere amplă şi continuate cu anexele şi bibliografia. În introducere se prezintă obiectul disciplinei „Elemente de inginerie mecanică", corelat cu celelalte discipline tehnice de specialitate prevăzute în planul de învăţămînt corespunzător, precum şi o clasificare amplă şi de detaliu a utilajelor cu particularizare la domeniul depozitării şi transportării petrolului, a produselor petroliere şi a gazelor tehnice lichefiate.

Partea întîi „Ingineria utilizării materialelor", debutează cu prezentarea caracteristicilor mecanice, elastice, plastice şi fizice ale materialelor metalice folosite în construcţia de utilaje tehnologice petrochimice. Sînt expuse căile de stabilire a caracteristicilor mecanice, standardizate şi relaţiile dintre ele, corespunzătoare solicitărilor statice şi solicitărilor dinamice, precum şi caracteristicile tehnologice (capacitate de deformare la rece şi la cald, de prelucrare prin aşchiere, de îmbinare prin sudare, de aplicare a tratamentelor termice etc.) ale materialelor tehnice. Avînd în vedere valorile curente ale parametrilor (presiune, temperatură) de regim la care lucrează utilajele tehnologice petrochimice, autorul lucrării, pe bună dreptate, acordă atenţia cuvenită aspectelor legate de alegerea competentă a materialelor de construcţie, a utilizării lor eficiente, cu consecinţe economice avantajoase şi indici ridicaţi de fiabilitate. Este, în acelaşi timp, o invitaţie pentru viitorii specialişti de a gîndi mai mult asupra acestei probleme a alegerii unui anumit material de construcţie, pentru o anumită operaţie chimică, de a analiza comparativ şi exigent toate variantele posibile. Alegerea corectă a materialelor de construcţie constituie în momentul de faţă „o adevărată artă", ilustrativ fiind în acest sens şi faptul că în unele ţări puternic dezvoltate există programe speciale pe calculator (cu peste 600 de date iniţiale). Este o primă cerinţă şi o primă condiţie de a prelungi conştient durata de lucru a elementelor constructive. Punînd în faţa cititorului o evaluare tradiţională şi o evaluare modernă a comportării sub sarcină a materialelor, autorul caută să dezvolte la studenţi curiozitatea de a cunoaşte intimitatea manifestării materialelor în prezenţa diferitelor medii chimice cu/fără presiune şi/ sau temperatură. Se descriu pe scurt, dar elocvent, fenomenele de fluaj, de relaxare, de fragilizare, de corodare (tipuri de corodări, indicatori, grupe şi clase de rezistenţă a materialelor la corodare, viteza de corodare şi adaosuri necesare, prevenirea şi combaterea corodării), de oboseală, de cavitaţie, de eroziune, atacul hidrogenului etc. În ideea prognozării, cu mai multă precizie, a răspunsului materialelor sub sarcină, sînt expuse şi cîteva aspecte fundamentale legate de mecanica ruperii, formulîndu-se, de asemenea, criteriile corespunzătoare de durabilitate, de securitate tehnică etc. Se dau indicaţii concrete şi recomandări utile privind alegerea materialelor şi se definesc indicatorii tehnico-economici specifici. În continuarea acestei părţi se indică experienţa diteritelor ţări în domeniul depozitării sau al transportării produselor petroliere, precum şi un îndreptar folositor de alegere a coeficienţilor de siguranţă şi a rezistenţelor admisibile ale materialelor metalice considerate.

Partea a doua, „Rezistenţa şi stabilitatea structurilor de tip recipient", începe cu prezentarea noţiunilor referitoare la învelişurile tehnice, de revoluţie, după care se trece la ecuaţiile diferenţiale corespunzătoare teoriei fără moment şi teoriei cu moment. Este relevată, totodată, posibilitatea de evaluare a valorilor eforturilor unitare, ţinînd seama de deformaţiile specifice, liniare şi unghiulare, ale învelişului. Avînd în vedere rezultatele obţinute anterior, pentru cazul general, se realizează, în continuare, particularizările corespunzătoare învelişurilor uzuale (cilindrice, conice, sferice, elipsoidale) întîlnite în tehnică, scoţîndu-se în evidenţă rezolvarea corectă a problemelor inginereşti prin adoptarea simultană a celor două teorii, menţionate. Aplicarea teoriei cu momente este cu atît mai necesară cu cît în practică echipamentul petrochimic modern este realizat prin combinarea mai multor tipuri de învelişuri. În zonele de trecere de la un înveliş la altul, datorită limitărilor locale ale deplasărilor şi ale rotaţiilor, se dezvoltă eforturi unitare care, altfel, nu ar fi luate în consideraţie în calculul de proiectare sau de reverificare a capacităţii portante a construcţiei examinate. Acest lucru este posibil avînd în vedere ecuaţiile de continuitate a deformaţiilor, ale căror expresii sînt stabilite în lucrare pentru diferite moduri de încărcare şi diferite tipuri constructive de învelişuri, cu luarea în consideraţie atît a rezolvărilor exacte, cît şi a celor aproximative.

Începînd cu capitolul opt al părţii a doua, autorul prezintă sugestiv şi detaliat problema stabilităţii utilajului tehnologic petrochimic (a elementelor geometrice constructive, componente) avînd în vedere analogia cu fenomene simple, studiate deja de studenţi la alte discipline ca, de exemplu, fizica şi rezistenţa materialelor. Este exprimată şi elucidată problema stabilităţii în mic şi în mare şi se formulează condiţiile generale de stabilitate. Pe lîngă inele şi elemente cilindrice, de tip tubulatură şi virole, netede sau cu elemente de rigidizare, în lucrare sînt studiate şi alte structuri — cu forme (tron)conice, sferice, elipsoidale, paraboloidale, toroidale. Stabilitatea acestor elemente constructive este studiată atît pentru încărcări simple, cît şi pentru încărcări combinate. Se prezintă atît rezultatele teoretice, cît şi rezultatele experimentale privind stabilitatea diferitelor tipuri de învelişuri, cunoscute în literatura de specialitate autohtonă şi internaţională, precum şi observaţiile critice corespunzătoare.

În anexele lucrării se definesc, cu competenţă profesională, noţiunile esenţiale ale domeniului studiat şi se prezintă o serie de tabele cu date utile activităţilor practice.

Bibliografia pe baza căreia a fost elaborată lucrarea este amplă (peste 1100 titluri), la obiect şi actuală.

Concepută iniţial pentru uzul studenţilor, lucrarea, apreciată ca valoroasă, este utilă şi inginerilor proiectanţi de utilaje tehnologice şi celor care le exploatează, atît prin conţinutul de informaţii tehnice deosebit de bogat, cît şi prin modul sugestiv şi clar de formulare şi de rezolvare a problemelor puse în discuţie.

R. I. IATAN

CRISTOFOR I. SIMIONESCU
VALENTIN I. POPA

Confruntarea dintre petrochimie—lignochimie și progresul societății

C.Z. 620.9

În condițiile epuizării resurselor și utilizării lor în sistem ciclic deschis, problemele de creștere a populației și a consumurilor ar putea fi rezolvate, fără reducerea nevoilor legitime, numai prin închiderea buclelor de reciclare și prin găsirea de noi resurse de energie și materii prime. În acest context sînt discutate căile accesibile de conversie a reziduurilor și a biomasei vegetale în combustibili și compuși chimici.

In the conditions of the shortage of resources and their use in open cycle system, the problems of rising population and consumption would be solved without reducing legitimate needs, only by closing the cycle loops and establishing new energy sources and raw materials. In this context, available methods for the possible conversion of wastes or harvested biomass to fuels and chemical compounds, are discussed.

В условиях истощения ресурсов и использования их в открытой циклической системе, проблемы роста населения и потребления могли бы быть решены, без сокращения законных нужд, только лишь замыканием петлей рециркуляции и привлечением новых источников энергии и сырья. В этой связи обсуждаются доступные пути превращения растительных остатков и биомассы в топливо и химические соединения.

Intensificarea consumului de energie, cu precădere în țările puternic dezvoltate industrial, în majoritate lipsite de rezerve naturale proprii, a determinat declanșarea unei crize energetice mondiale ale cărei efecte s-au amplificat continuu după 1973. Pînă în anul 1850, sursa energetică de bază a constituit-o lemnul, pentru ca apoi, timp de aproape un secol, locul său să fie luat de cărbune (fig. 1) [1]. Dezvoltarea economiei contemporane într-un ritm extrem de ridicat s-a bazat dominant pe utilizarea unor energii primare, în care petrolul a ocupat un loc prioritar. Se estimează că hidrocarburile naturale vor continua să fie folosite pînă la sfîrșitul mileniului, după care se va instala era energiei atomice și a hidrocarburilor sintetice. Acest tablou este determinat de consumurile mondiale, care în intervalul 1979—2000, potrivit prognozelor, vor înregistra însemnate sporuri: de 5,2 ori la țiței, de 4,5 ori la gaze naturale și de 5 ori la cărbune [2]. Rezultă, totodată, că resursele mondiale cunoscute de combustibili fosili sînt suficiente pentru a satisface cerințele în cele două decenii care au mai rămas pînă la sfîrșitul acestui secol și, probabil, cîteva decenii următoare.

Pe de altă parte — în societatea modernă —, alimentele, materiile prime și energia provenite din agricultură, silvicultură, sau furnizate de minerit și foraj sînt utilizate în sistem ciclic deschis. În condițiile epuizării resurselor clasice, folosirii lor într-un astfel de sistem, problemele de creștere a populației și, implicit, a consumurilor ar putea fi rezolvate, fără reducerea necesităților legitime, numai prin închiderea buclelor de reciclare (linia întreruptă din fig. 2) și prin găsirea unor noi resurse [3].

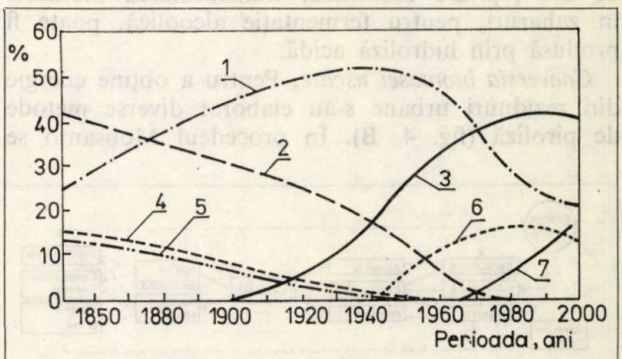


Fig. 1. Structura consumului de energii primare în perioada 1850—2000:
1 — cărbune; *2* — lemn; *3* — petrol; *4* — deșeuri animale; *5* — energia mușchilor; *6* — gaze naturale; *7* — combustibil nuclear.

Acad. prof. dr. CRISTOFOR I. SIMIONESCU și ing. VALENTIN I. POPA, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Închiderea ciclului

Prin desprinderea sa din reţeaua ciclică, în care sînt cuprinse şi celelalte vieţuitoare ale ecosistemului, omul modern produce deşeuri, care restituite în natură reprezintă, în majoritatea lor, surse de poluare [4]. În figura 3 se reprezintă spre exemplificare compoziţia reziduurilor solide municipale, constatîndu-se existenţa unui volum ridicat de materiale celulozice (80%) combustibile [5]. Pentru evitarea poluării şi respectarea echilibrului ecologic devine obligatorie reciclarea deşeurilor, fapt care ar permite realizarea de îngrăşăminte, combustibil şi energie, noi materii prime.

Datorită naturii eterogene a produselor reziduale, se impun diferite căi de tratare, dintre care se reţin posibilităţile de transformare a biomasei în combustibil. Pentru a obţine energie termică sau carburanţi din biomasă, este indicată prelucrarea pe cale biologică sau termică în produse ce pot fi manipulate, transportate şi utilizate convenabil.

Conversia biomasei umede. Procesele de conversie a biomasei umede (fig. 4, A) necesită temperaturi controlate, concentraţii corespunzătoare de oxigen şi substanţe nutritive. O tonă de combustibil provine din prelucrarea a minimum 10 t ape reziduale. Procesele de bioconversie conduc în final la un nămol organic sau anorganic, care nu mai poate fi ulterior degradat de microorganisme. Aceste nămoluri se folosesc ca îngrăşămînt şi pot fi arse împreună cu biomasa uscată.

Sînt în curs studii asupra conversiei biomasei în metan şi etanol pentru combustibil. Metanul se obţine prin degradarea anaerobă a biomasei cu *Escherichia coli;* celuloza şi lemnul nu sînt atacate, deoarece conţin foarte puţin azot. Dacă în apele de canalizare se introduc şi dejecţii, sporesc foarte mult randamentele în produse gazoase.

Conversia biomasei în etanol implică două stadii: hidroliza la monozaharide şi fermentaţia alcoolică. Dacă biomasa este alcătuită din celuloză pură (de exemplu deşeuri de hîrtie), hidroliza poate fi enzimatică.

Studiile la scară pilot evidenţiază posibilitatea producerii zaharurilor din reziduurile celulozice folosind *Trichoderma viride* [6]. O unitate industrială care prelucrează zilnic 885 t deşeuri de hîrtie prin acest procedeu furnizează 197 t soluţie cu 3,4% zaharuri formate din glucoză şi celobioză, în raport de 3:1 [7]. De asemenea, transformarea biomasei în zaharuri, pentru fermentaţie alcoolică, poate fi produsă prin hidroliză acidă.

Conversia biomasei uscate. Pentru a obţine energie din reziduuri urbane s-au elaborat diverse metode de piroliză (fig. 4, B). În procedeul Monsanto se realizează cărbuni şi gaze de piroliză din deşeuri solide şi hidrocarburi. Prin încălzirea reziduurilor solide dezintegrate, se generează gaze combustibile (procedeul Pyrotek). Garett Pyrolysis utilizează un proces rapid în urma căruia rezultă din reziduuri produse combustibile oxigenate. Prin arderea parţială a biomasei cu aer sau cu oxigen, se obţine gaz

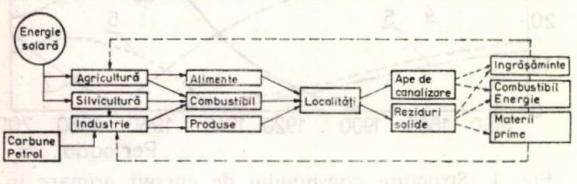


Fig. 2. Fluxul de energie şi materiale într-o societate cu reciclare.

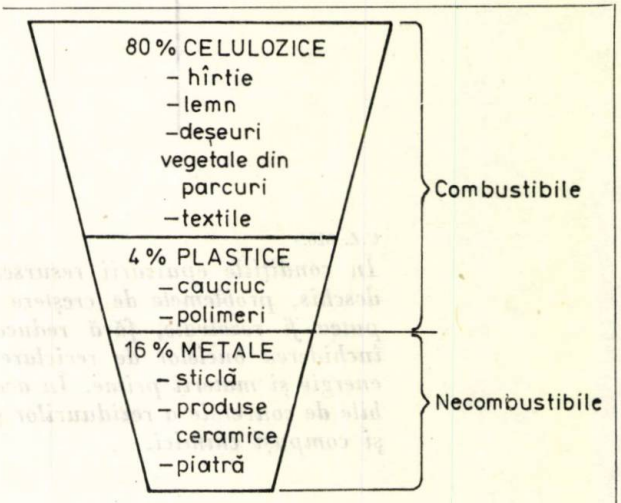


Fig. 3. Compoziţia reziduurilor solide municipale.

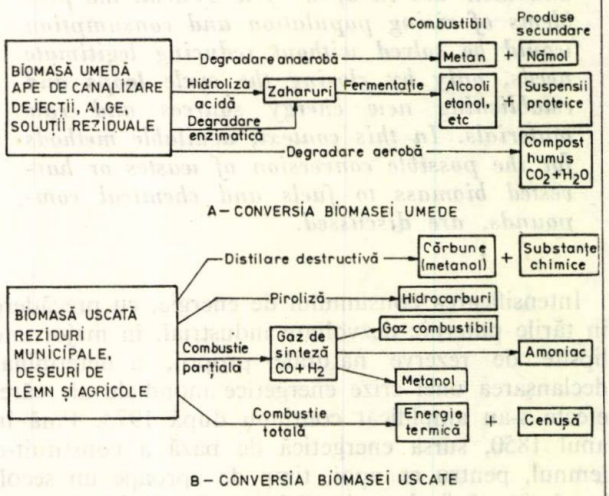


Fig. 4. Scheme de conversie a biomasei.

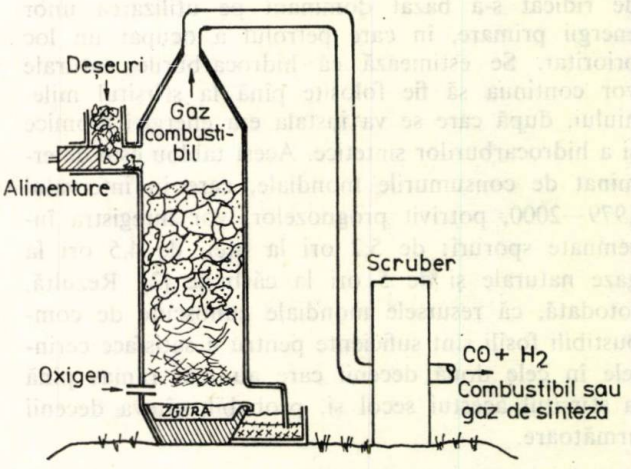


Fig. 5. Principiul reactorului de gazificare a biomasei.

de sinteză pentru scopuri termice sau prelucrare catalitică pentru metanol, metan sau amoniac. În funcție de metoda de gazificare, biomasa poate fi transformată parțial sau total în produse gazoase (procedee Lurgi și Purox).

Procedeul de gazificare Purox folosește un reactor (fig. 5) în care pe la partea superioară se introduc deșeurile în contracurent cu oxigenul. După purificare, gazele conțin în volume: 47% CO, 33% H_2, 5% CH_4, 1% N_2 și 14% CO_2. Din 5 t reziduuri urbane se poate obține o tonă de metanol. Dacă materia primă este lemnul, în trei reactoare s-ar putea transforma zilnic 900 t lemn în 300 t metanol.

2. Surse de materii prime regenerabile

Problematica actuală privitoare la criza de țiței a orientat investigația științifică către valorificarea materiilor prime de origine vegetală, care prezintă avantajul unei regenerări continue, în cantități uriașe și cu un conținut energetic ridicat [8].

Deși natura reține energia solară prin fotosinteză în plante cu un randament de numai 0,1—0,2%, producția mondială de biomasă se ridică la impunătoarea cifră de $1{,}46 \cdot 10^{11}$ t, cu un potențial energetic de $2{,}426 \cdot 10^{18}$ kJ [3]. *Conversia energiei solare în biomasă este echivalentă cu colectarea și stocarea a aproximativ $4{,}22—73{,}85 \cdot 10^8$ kJ/ha/an sau 65—115 barili de petrol brut/ha/an* [9].

Cu toate acestea, se așteaptă apariția unui decalaj între cererea de material fibros și oferta limitată de posibilitățile actuale ale pădurilor și de progresele economice și culturale ale țărilor lumii. De aceea, se impune prioritar optimizarea producției de materii prime vegetale cu valoare combustibilă, cu obținerea unei conversii a energiei solare de 0,6—0,7%. În acest scop, sînt de reținut următoarele căi: (1) organizarea unor culturi duble în regiuni cu climat corespunzător; (2) utilizarea densităților de plantare și a tehnicilor de recoltare care favorizează producții mari de material vegetal; (3) selecția plantelor care sintetizează hidrocarburi și a speciilor generatoare de material vegetal cu viteze mari; (4) utilizarea plantațiilor alcătuite din specii mixte, sau rotația culturilor etc. Sînt recomandate foioasele cu ciclu redus de creștere în plantații dense și unele ierburi perene, care necesită recultivarea odată la 15—20 ani, cu un raport determinat de recoltări/plantări.

În Suedia, de exemplu, s-au introdus așa-numitele culturi energetice pilot de salcie și plop, cu o producție de 50 m^3/ha/an (față de numai 4—6 m^3/ha/an din pădurile normale de conifere), adică echivalentul a 8 t/ha petrol sau a 90 MWh/ha anual [10]. Astfel de acțiuni se întreprind și în Brazilia, unde există deja culturi repede crescătoare de *Gmelina arborea* și *Pinus caribaea*, care ocupă o suprafață de 1,5 mil. ha [11].

În al doilea rînd, posibilitățile de sporire a biomasei sînt oferite de recoltarea și gospodărirea corespunzătoare a fondului forestier prin: (1) exploatarea rațională a pădurilor de conifere neutilizate pînă în prezent; (2) folosirea mai eficientă a tuturor resurselor forestiere aflate în exploatare; (3) realizarea unui grad sporit de conversie a reziduurilor de prelucrare din fabricile de cherestea, mobilă și plăci din lemn; (4) creșterea suprafețelor plantate cu păduri; (5) recoltarea după un ciclu mai scurt de rotație a culturilor; (6) îmbunătățirea condițiilor de silvicultură prin fertilizare, selecție genetică, optimizarea distanțelor dintre arbori și irigație; (7) valorificarea unor specii și, în primul rînd, a foioaselor nefolosite în prezent sau utilizate într-un procent redus; (8) reducerea pierderilor din păduri prin incendii, atacul insectelor și microorganismelor, degradarea solului; (9) fabricarea unor celuloze mai rezistente, astfel încît să se poată reduce masa produselor, sau, în cazul pastelor mecanice, să fie necesară introducerea unui procent mai mic de celuloză care se obține cu randament redus; (10) creșterea randamentului în celuloză la dezincrustarea lemnului.

Printr-o exploatare cît mai completă a resurselor forestiere rezultă cantități însemnate de coajă, material fin, ramuri mici și frunze neutilizabile pentru produsele convenționale, (tabelul 1) [12]. Aceste materiale reprezintă materii prime cu un cost redus, convenabile pentru realizarea unor compuși chimici, combustibili și furaje pentru animale.

Tabelul 1

PRODUSE DIN VALORIFICAREA COMPLETĂ A RESURSELOR FORESTIERE

Lemn destinat obținerii materialului fibros	65%
Lemn pentru conversie chimică sau combustibili (ramuri, resturi fine, lemn degradat)	10%
Coajă	15%
Frunze	10%

În al treilea rînd, se reamintește că în natură există cel puțin 250 000 de specii de plante cunoscute, din care majoritatea varietăți anuale caracterizate printr-un conținut considerabil de celuloză [13]. În decursul existenței sale, omul a selecționat plantele arbitrar și fără discernămînt, în funcție de nevoile curente. Această selecție se cere reconsiderată, pentru a se pune în valoare, mai ales, plantele anuale care transformă energia solară cu un randament mai ridicat de 1%.

În al patrulea rînd, la rezervele menționate pentru asigurarea unei baze de materii prime regenerabile trebuie adăugate și cele din oceanul planetar, în care cantitatea de carbon asimilată anual de algele marine prin fotosinteză este aproximativ egală cu cea a plantelor terestre [14].

Cele cîteva aspecte discutate anterior permit să se tragă concluzia că prin eforturile concertate ale specialiștilor din diferite domenii lumea vegetală va putea deveni o bază de materii prime, care în condițiile asigurării unui echilibru între recoltare și consum va putea oferi alimente, produse chimice și combustibili.

Transformarea materiilor prime de origine vegetală în produse chimice poate fi realizată, în principiu, prin procedeele prezentate în figura 6 [15].

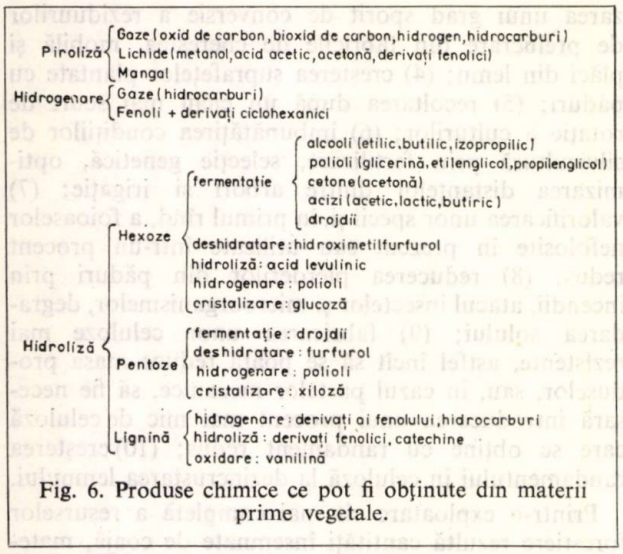


Fig. 6. Produse chimice ce pot fi obținute din materii prime vegetale.

Prin *piroliză* rezultă amestecuri de gaze, lichide organice și reziduuri solide [16]. Raportul dintre faze poate varia, modificînd temperatura, conținutul în oxigen și instalația utilizată. Compoziția produselor de reacție este influențată, de asemenea, de natura materiei prime vegetale. Gazele necondensabile constau, în principal, din oxid și bioxid de carbon, hidrogen, diferite hidrocarburi, între care domină metanul, etanul și etena. Dacă procesul pirolitic se conduce în direcția obținerii de oxid de carbon și hidrogen, amestecul gazos poate fi transformat ulterior în metanol, amoniac, etilenă, acetilenă, propilenă, benzen și toluen [17]. Randamentele maxime în cazul sintezei metanolului și amoniacului sînt de 0,66—1,18, respectiv 0,70—1,25 t pentru o tonă de material organic [18].

Cînd piroliza este efectuată la temperaturi moderate se formează lichide organice distilabile cu randamente de 15—20%, raportate la masa materiei prime. Faza lichidă constă din metanol, acid acetic, acetonă, gudron alcătuit din derivați fenolici cu masă moleculară scăzută, precum și compuși organici „neutri" cu structură încă neidentificată. Metanolul, acidul acetic și acetona se pot recupera prin distilare fracționată sau prin extracție. Raportate la materia primă, randamentele lor sînt de 5—6%, 3—6% și 1—2%. Separarea derivaților fenolici este o operație complicată și costisitoare. În mod normal, randamentele în gudroane se situează între 5 și 10%, iar cei mai importanți compuși sînt fenolul, crezolii și catechina.

Lemnul poate reacționa cu oxid de carbon la temperatură și presiune. În urma acestui proces rezultă hidrocarburi lichide, care pot fi supuse cracării similar petrolului, pentru obținerea olefinelor [17].

Procedeul de lichefiere a lemnului, care în prezent se realizează cu randamente de 70%, poate fi perfecționat, apreciindu-se că într-un deceniu produsele lichide vor fi competitive cu petrolul brut [19].

Reziduul solid de la piroliză, cărbunele, se obține în procesele industriale cu un randament de 30—35% din masa inițială a lemnului și un conținut de carbon de circa 80%.

Prin *hidrogenare*, la temperaturi și presiuni ridicate, în prezență de catalizator, lemnul poate fi transformat într-un gaz bogat în hidrocarburi cu masă moleculară scăzută și produs uleios, amestec de derivați ai fenolului și ciclohexanolului. Complexitatea produselor și costul ridicat al instalației fac ca hidrogenarea lemnului să fie deocamdată lipsită de perspective.

Prin *hidroliză* acidă în condiții adecvate, componentele celulozice și hemicelulozice din materiile prime vegetale (70—80%) pot fi scindate cu randamente ridicate la monozaharide. Au fost elaborate numeroase procedee care se bazează, în majoritatea lor, pe folosirea acizilor clorhidric și sulfuric drept catalizatori și care se caracterizează prin consumuri ridicate de energie și reactivi. În prezent se studiază un proces continuu de hidroliză cu acid sulfuric diluat, la temperaturi și presiuni ridicate și un raport lemn: acid de 15:1. Prin acest procedeu se transformă aproximativ 50% din polizaharidele lemnului în monozaharide în numai 12 s și se obțin soluții care conțin 7—8% zaharuri [19]. Alt procedeu continuu utilizează un extruder cu doi melci, în care materialele celulozice sînt prelucrate la o temperatură de 244°C și la o presiune de 34 at. Înainte ca materialul să părăsească acest extruder, se injectează o soluție diluată de acid sulfuric; reacția de hidroliză are loc aproape instantaneu, timpul de contact al materialului cu acidul fiind de numai 20 s. Produsele celulozice, voluminoase și dificil de transportat, pot fi supuse hidrolizei prin acest procedeu în zona de colectare, urmînd ca fermentația alcoolică să se realizeze centralizat. Calcule estimative arată că în astfel de condiții costul alcoolului se reduce la aproape jumătate, față de cel fabricat din cereale [20].

Hidroliza materialului vegetal — în scopul obținerii zaharurilor — se poate efectua și cu apă, la temperaturi și presiuni ridicate, în condiții în care timpul de staționare în reactor nu depășește o valoare critică, la care se realizează randamente maxime [21]. Acestor procedee hidrolitice li se adaugă cele de degradare enzimatică prezentate anterior.

În urma hidrolizei rezultă trei produse: *hexozele* (predominant glucoza, cantități mici de manoză și galactoză), *pentozele* (domină xiloza și cantități mici de arabinoză) și *lignina*. În funcție de metoda utilizată, monozaharidele pot fi obținute în amestec sau pe două fluxuri separate, din care unul conține, în principal, glucoza, iar altul un amestec al tuturor celorlalte cinci monozaharide.

Prelucrarea ulterioară a produselor primare de hidroliză conduce la o gamă variată de compuși chimici. Cînd monozaharidele sînt dirijate pe fluxuri separate, se poate fabrica glucoză cristalină cu puritatea de 90%. Prin fermentație, hexozele dau etanol cu randament de 240 L/t lemn a.u. Alcoolul etilic se utilizează drept compus antidetonant, sau drept carburant în amestec cu benzina (15:25 — gasohol; 25:75 — bentyl).

Hexozele și pentozele prezente în hidrolizatele materialelor vegetale se pretează la fabricarea drojdiilor furajere și alimentare. Randamentul drojdiei *Torula utilis* ajunge pînă la 20—25% față de masa

lemnoasă. Pentru valorificarea zaharurilor din soluții reziduale de la fierberea acidă a lemnului s-a pus la punct procedeul Pekilo, care utilizează *Paecylomyces varioti*. Biomasa celulară obținută conține 55—60% proteine. În general, dintr-un kg de monozaharide aflate în soluția reziduală rezultă 570 g proteine [22].

Fermentația zaharurilor permite separarea altor alcooli, ca: butanolul (29—35% față de lemnul utilizat) [23], 2-propanolul, glicerina, etilen- și propilenglicolii. Acetona și diferiți acizi: lactic (care rezultă cu bune randamente), acetic și propionic se pot sintetiza, de asemenea, prin fermentație [24—27].

Al treilea component principal rezultat prin hidroliză este lignina. De menționat că acest compus macromolecular, prezent în structura materiilor prime vegetale în procente de 20—30%, rămîne în cantități mari și în tehnologiile de fabricare a celulozei. Lignina — polimer de natură aromatică —, indiferent de proveniență, constituie de multă vreme obiectul unor studii orientate în direcția valorificării sale sub formă polimeră, sau pentru producerea de compuși chimici (fiig. 7).

Cele mai mari perspective le oferă procedeele de hidroliză alcalină la temperaturi ridicate și hidrogenarea ligninelor reziduale.

Hidroliza alcalină în prezența sulfurii de sodiu produce un amestec de fenoli și catechine: pirocatechina, metil- și etilcatechina, cu randamente de pînă la 33%, raportate la lignină [28—31]. Unii cercetători [32] raportează că hidroliza neutră a ligninei alcaline conduce la randamente mai mari în produse monomere și evită efectele nedorite ale alcaliilor. Prin hidrogenare catalitică, lignina poate fi transformată într-un amestec alcătuit din: fenol, *o*-, *m*- și *p*-crezoli, *o*-, *m*-, și *p*-etilfenoli, *o*-, *m*- și *p*-propilfenoli și 2,4-xilenol cu randamente de pînă la 40%, raportate la masa lemnoasă [33]. De menționat un procedeu prin care acest amestec poate fi hidrodezalchilat pentru a da 20—25% fenol și 13% benzen (raportate la lignină).

Pentru recuperarea agenților chimici din leșia neagră de la fierberile sulfat s-a elaborat o metodă de hidropiroliză, ca o alternativă a procedeului Thomlinson [19]. Leșia neagră, concentrată pînă la 25% substanțe solide, este tratată mai întîi într-un scruber cu bioxid de sulf, apoi încălzită la 370°C și la o presiune de 190 at, într-un reactor cu funcționare continuă. Compușii organici din leșie se transformă integral în cărbune combustibil. Timpul de staționare în reactor este de 10 min, iar conversia ajunge pînă la 75%. Substanțele chimice anorganice din faza apoasă (hidrosulfura de sodiu, carbonatul și bicarbonatul de sodiu) se transformă apoi în hidroxid de sodiu într-o instalație-standard de caustizare. După unii experți, acest procedeu de hidropiroliză prezintă cîteva avantaje importante, în comparație cu procedeul de recuperare Thomlinson. Un interes particular suscită posibilitatea de a obține compuși chimici ca produse secundare printr-o modificare a procesului de hidropiroliză.

Oxidarea ligninei sulfit conduce la vanilină, necesară în cantități din ce în ce mai mari în industriile chimică și farmaceutică, la fabricarea de poliesteri

1. Obținerea energiei
2. Hîrtii, cartoane etc.
3. Scindarea chimică și conversia la:
   - vanilină
   - dimetilsulfură și dimetilsulfoxid
   - fenoli
   - derivați ai benzenului
   - gaze de sinteză
4. Drept sistem macromolecular în soluție pentru:
   - dispersanți
   - stabilizatori de emulsie
   - agenți de complexare
   - coagulanți precipitanți
5. Sub formă de particule pentru:
   - rășini termostabile
   - agenți de umplere și consolidare a cauciucurilor
   - poliamestecuri
   - agenți de stabilizare (de ex. antioxidanți)
6. Matrice sau geluri pentru:
   - adsorbție
   - desorbție cu viteză controlată
   - schimb ionic
7. Carbonizare și piroliză:
   - cărbune activ
   - fibre carbon sau grafit
8. Agent de fertilizare și condiționare a solului.

Fig. 7. Direcții de valorificare a ligninei.

[34] și ca materie primă pentru medicamente în tratamentul bolii Parkinson [19].

Pentru deșeurile de coajă s-a elaborat o metodă de obținere a biofiltrelor folosite la purificarea efluenților de la fabricile de celuloză sulfat și tratarea apelor din sistemul canalizărilor urbane [35]. Într-un alt procedeu, coaja se supune mai întîi unei extracții, pentru a separa cerurile într-o instalație care prelucrează 1500 t lunar, iar praful de coajă se folosește ca extender la rășini fenolice de încleiere și fluidele de foraj [19].

Desigur, s-ar putea oferi încă foarte multe exemple care să argumenteze teza valorificării intensive a resurselor vegetale regenerabile în combustibili și produse chimice. Au fost reținute numai cîteva direcții care preocupă industria și permit conturarea unei imagini globale asupra potențialului acestei baze de materii prime.

Cele menționate atestă oportunitatea proiectării unor sisteme tehnologice din care să rezulte puține deșeuri, care să apeleze ori de cîte ori este posibil la reciclări și la procese de producție complementare. De fapt, actuala problematică a poluării mediului înconjurător îndrumă spre redescoperirea ciclului ecologic și armonizarea așezărilor umane cu industria, agricultura și acvacultura.

În sfîrșit, trebuie insistat asupra faptului că problematica înlocuirii resurselor pe cale de dispariție cu cele regenerabile va necesita un mare efort de cercetare științifică. Cîteva dintre direcțiile abordate anterior atestă posibilitatea producerii surselor de energie (metan, metanol și alcool etilic) din produsele pădurii, diferite plantații, deșeuri agricole, industriale și urbane. Creșterea continuă a prețului petrolului va impune diversificarea gamei de produse chimice din materii prime regenerabile și deșeuri,

precum şi acordarea unei mai mari atenţii progreselor bioingineriei.

Totodată, este de aşteptat fabricarea substanţelor proteice fie prin extracţie directă din plante necomestibile, fie prin cultivarea unor microorganisme pe substraturi vegetale şi reziduuri. Utilizarea acestora drept hrană pentru animale va determina ca unele suprafeţe destinate obţinerii furajelor să rămînă disponibile pentru agricultură.

Este evident că dacă în ultimele patru decenii carbochimia a cedat locul petrochimiei, în viitorul apropiat aceasta din urmă va fi confruntată cu penuria de materii prime şi va pierde poziţiile spre profitul chimiei produselor naturale.

Bibliografie

1. PĂRĂUŞANU, V., CORBEA, M., MUSCA, G., Economia hidrocarburilor Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1980, p. 35
2. CARTER, A., P., LEONTIEF, W, PETRI, P., Viitorul economiei mondiale, Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1977, p. 32.
3. REED, T. B., Appl. Polym. Symp., nr. 28, 1975, p. 1.
4. COMMONER, B., Cercul care se închide, Ed. Politică, Bucureşti, 1980, p. 124.
5. PORTER, G., Dimensions, nr. 12, 1979, p. 8.
6. ANDREN, R. K., MANDELS, M. H., MEIDEIROS, J. E., Appl. Polym. Symp. nr. 28, 1975, p. 205.
7. WILKE, C. R., YANG, R. D., Appl. Polym. Symp., nr. 28, 1975, p. 175.
8. POPA, V. I., ROZMARIN, GH., Celuloză şi hîrtie, nr. 30, 1981, p. 9.
9. KEMP, C. C., SZEGO G. C., FRASER, M. D., Appl. Polym, Symp., nr. 28, 1975, p. 11.
10. * * * Pulp Paper Intern, 21, 1979, p. 93.
11. * * * Pulp Paper Intern, 21, 1979, p. 39.
12. KEAYS, J. L., Appl. Polym. Symp., nr. 28, 1975, p. 29.
13. MILLER, D. L., Appl. Polym. Symp., nr. 28, 1975, p. 21.
14. SIMIONESCU, CR., RUSAN, V., POPA, V. I., Chimia algelor marine, Ed. Academiei, Bucureşti, 1974, p. 15.
15. KRINGSTAD, K., WESTERMARK, U., JULLANDER, I., STOCKMAN, L., The Life Cycle of Wood, OECD/CSTP Study, 1978, p. 211.
16. WENZL, J. P. H., The Chemical Technology of Wood, Academic Press, N. Y., 1970, p. 253.
17. DEANIN, R. D., Appl. Polym. Symp., nr. 28, 1975, p. 71.
18. PRAHACS, S., BARCLAY, G. H., BAHTIA, S. P., Pulp Paper Mag. Can., 72, 1971, p. 199
19. BRATT, L., Pulp Paper Intern, 21, 1979, p. 55.
20. * * * Forest Products J., 34, 1980, p. 48.
21. BOBLETER, O., BINDER, H., Holzforschung, 34, 1980, p. 48.
22. FORSS, K., KOKKONEN, R., SIRELIUS, H., SAGFORS, P. E., Pulp Paper, Mag. Can. 80, 1979, p. 107.
23. WILEY, A., JOHNSON M., McCOY, E., PETERSON, H. W., Ind. Eng. Chem., 33, 1941, p. 606.
24. VAN BECKUM, G. W., RITTER, J. G., Paper Trade, J. nr. 108, 1939, p. 27.
25. LEONARD, R. R., HAJNY, J. G. Ind. Eng. Chem, 37, 1945, p. 390
26. MARTEN, A. E., SHERRARD, C. E., PETERSON, H. W., FRED, B. E., Ind. Eng. Chem., nr. 19, 1927, p. 1162.
27. NISHIKAWA, M., BRANION, R. M. R. PINDER, K. L. STRADINE, G. A., Pulp. Paper Mag. Can, 71, 1970, p. 31.
28. ENKVIST, T., Paperi ja Puu, 43, 1961, p. 657.
29. ENKVIST, T., HOLM, B., TURNEN, J., TURUNEN, K., Finska Kemistam — fundets Medd., 70, 1961, p. 5.
30. ASHORN, T., ENKVIST, T., Acta Chem. Scand., 16, 1962 p. 548.
31. ENKVIST, T., TURUNEN, J., ASHORN, T., Tappi, 45, 1962, p. 128.
32. BENIGNI, J. D., GOLDSTEIN, I. S., J. Polym Sci., part C, nr. 36, 1971, p. 477.
33. BENIGNI, J. D., GOLDSTEIN I. S., J. Polym Sci., part C. nr. 36, 1971, p. 467.
34. LINDBERG, J. J., ERÄ, V. A., JÄUHIANEN, Appl, Polym. Symp. nr. 28, 1975, p. 269.
35. ABESTALO, A., KOISTINEN, O., Appl, Polym, Symp. nr. 28, 1975,p.355

Intrat în redacţie: 16.III.1981

recenzie

G. NÖLLE: **Tehnologia sticlei.** Traducere din limba germană de Anghel Stănescu. Ed. tehnică, Bucureşti 1981, 325 pag.

Fabricarea sticlei datează de cîteva milenii, însă în ultimul secol şi în special în ultimele decenii, s-a impus ca o industrie modernă, cu procedee şi tehnologii capabile să realizeze produse cu însuşiri deosebite şi parţial neprevăzute. Importanţa economică a sticlei este evidentă şi nu constă în volumul mare al producţiei, ci în diversitatea structurii de produse şi de producţie din industria sticlei, fapt ce creează în prezent o împletire intimă a acestei industrii cu aproape toate ramurile economiei.

În ciuda unei istorii aşa de vechi şi în ciuda importantelor realizări obţinute în dotarea industriei sticlei cu mijloace de producţie, înţelegerea ştiinţifică a proceselor de fabricaţie a progresat totuşi puţin dar, cu toate acestea, ştiinţa şi tehnica în domeniul sticlei cunoaşte în prezent o dezvoltare impetuoasă.

În acest sens în cartea profesorului Nölle, care are la bază rodul mai multor ani de activitate în domeniul cercetării sticlei şi al silicaţilor, se încearcă în linii mari să se prezinte conceptul unei „tehnologii de fabricare a sticlei". Cartea evidenţiază domeniile în care stadiul dezvoltării teoretice este deosebit de mare faţă de alte ramuri de tehnologii, dar şi domeniile în care rezultatele altor ramuri sînt folositoare pentru fabricarea sticlei, sau cel puţin o pot stimula.

Domenii speciale ca, fabricarea fibrelor optice sau a sticlei spongioase nu sînt tratate, expunerea limitîndu-se la tratarea principiilor tehnice pentru fabricarea sticlei de larg consum, iar asupra problemelor de producţie din industria sticlei se acordă o atenţie limitată.

După prezentarea, cu caracter introductiv, a generalităţilor corespunzătoare se tratează proprietăţile sticlei. Este definită starea vitroasă şi particularităţile acesteia şi anume: devitrifierea, transformarea, stabilizarea şi structura. Sînt menţionate principalele considerente teoretice şi valori ale proprietăţilor mecanice, optice, termice, chimice şi electrice, precum şi calculul şi variaţia acestor proprietăţi în funcţie de compoziţia sticlei.

Sînt de asemenea descrise principalele tipuri de sticlă: sticle silicatice calcosodice, sticle silicatice cu adaos de plumb, sticle boro-silicatice şi sticle alumino-silicatice.

Sînt prezentate cele mai importante probleme legate de materiile prime pentru fabricarea sticlei, de calculul reţetei de preparare a amestecului şi de prepararea acestuia.

Partea a patra este destinată proceselor de topire şi condiţionare. Sînt descrise principalele procese care au loc la topirea sticlei, procedeele de topire, tipurile de cuptoare, construcţia acestora şi materialele refractare utilizate în industria de fabricare a sticlei.

În partea a cincea se dezbat problemele de fasonare (formarea primară) a sticlei. Sînt descrise procedeele continue şi discontinue de fasonare, principalele procedee de fasonare la fabricarea geamurilor, a ţevii şi sticlei cave precum şi fasonarea manuală.

Ultima parte descrie tratamentele ulterioare de modificare a proprietăţilor şi formei sticlei precum şi principalele tipuri de tensiuni şi modul de detensionare. Pentru o uşoară înţelegere a problemelor expuse cartea este însoţită adesea de figuri, grafice şi tabele.

În această structură şi fiind tradusă ireproşabil, cartea oferă cititorului nu numai un simplu acces la cunoştinţe deja verificate ci şi un prilej de propuneri şi schimb de idei în rîndul atît al începătorilor cît şi al celor cu mai multă experienţă.

Cartea se adresează studenţilor din învăţămîntul de specialitate, celor care se pregătesc pentru a lucra în industria sticlei şi inginerilor care deja lucrează în această ramură. Este indicată în mod deosebit pentru studiul de specialitate în domeniul tehnicii silicaţilor.

D. ŞOTCĂ

EUGENIA BARBACARU
HORST W. LANGFELD
DORINA CÎNDEA

Spectrele de absorbție ale unor coloranți monoazoici cationici

C.Z. 668.811.1 : 543.42.062

În lucrare se verifică o metodă originală de determinare pe baze spectrofotometrice a randamentului coloristic al vopsirilor efectuate cu coloranți cationici. Metoda rezultă prin modificarea corespunzătoare a unui procedeu elaborat anterior de autori pentru coloranți acizi. Coeficienții de extincție determinați permit comparații cantitative. Pornind de la această premisă se discută în lucrare efectele de substituent din componenta de diazotare și se fac aprecieri asupra randamentului tinctorial, respectiv a valorii aplicative a substanțelor studiate.

An original method for the determination by spectrophotometry of the color yield of the dyeings effected with cationic dyes is presented. The method resulted from the proper modification of a process previously elaborated by the authors for acid dyes. The determined extinction coefficients enable the carrying out of quantitative comparisons. Starting from this premise, the effects of the substituent in the diazotizing component are discussed and the colour yield is evaluated.

В работе проверяется оригинальный метод определения на пексрофотометрической основе красильного выхода в крашениях, осуществляемых катионными красителями. Метод вытекает из соответствующего модифицирования раннее разработанного авторами способа для кислых красителей. Полученные коэфициенты экстинкции позволяют проводить количественные сравнения. На этом основании в работе обсуждаются эффекты заместителя из компонента диазотирования и делаются выводы о выходе крашения, соответственно практической ценности изученных веществ.

Într-o lucrare anterioară [1] a fost prezentată o metodă de determinare pe baze spectrofotometrice a randamentului coloristic, comparativ, al vopsirilor efectuate cu coloranți acizi. Metoda elaborată presupune parcurgerea a două etape succesive: a) fixarea pe substratul de vopsit a unor cantități echivalente din coloranții analizați și b) recuperarea totală a substanțelor de pe substratul pe care au fost fixate prin vopsire, în vederea determinărilor spectrofotometrice.

Cu modificările corespunzătoare, procedeul este aplicabil în principiu și în cazul coloranților cationici. Pornind de la această premisă, în lucrare se dezvoltă o metodă utilizabilă pentru aprecierea randamentului vopsirilor efectuate cu coloranți bazici.

Metoda s-a verificat în cazul unor coloranți monoazoici cationici cu sarcina pozitivă localizată în catena laterală. La acești coloranți, sistemul cromofor este afectat în foarte mică măsură prin cuaternizare, gruparea bazică nefiind conjugată cu sistemul electronic de bază. De aceea, ei sînt mai potriviți pentru punerea în evidență a efectelor de substituent.

Ținînd seamă de faptul că structurile cromofore alese sînt comune și unor coloranți de dispersie, de care se deosebesc numai prin cuaternizarea unei grupe bazice laterale, este de așteptat ca unele concluzii desprinse din discuția spectrelor de absorbție să fie valabile și pentru coloranții de dispersie înrudiți.

Ing. EUGENIA BARBACARU, ICECHIM — București. Centrul de cercetări pentru coloranți.
Dr. ing. HORST-WALTER LANGFELD și ing. DORINA CÎNDEA, Întreprinderea „Colorom" — Codlea.

Prezentarea metodei elaborate

Drept suport de vopsit s-a ales melana (poliacrilonitril), fir voluminos pentru tricotaje 36/2.

Vopsirea s-a făcut în următoarele condiții:

Concentrație de colorant față de fibră: 10% (mult peste echivalentul acid al fibrei).

Cantitatea de poliacrilonitril: 2 g.

*p*H (stabilit cu acid acetic): 4,5

Raport de flotă 1 : 40 (1 g poliacrilonitril: 40 g apă).

Timp de vopsire: 3 h la fierbere.

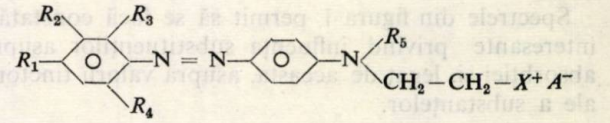
După vopsire, materialul s-a spălat și s-a uscat.

Pentru extracție s-a preparat o soluție conținînd 60 p. N,N-dimetilformamidă și 40 p. apă, căreia i s-au adăugat 1 g/l acid formic 85% și 4 g/l sulfat de amoniu.

Cîte 0,2 g fibră vopsită s-au supus apoi extracției în 100 ml solvent, astfel preparat, încălzit aproape de fierbere (dar nu la fierbere, ca să nu se dizolve fibra!). Extracția s-a făcut pînă la alb, colorantul fiind preluat complet de solvent.

Prepararea coloranților cationici

Coloranții supuși determinărilor au structuri de tipul:



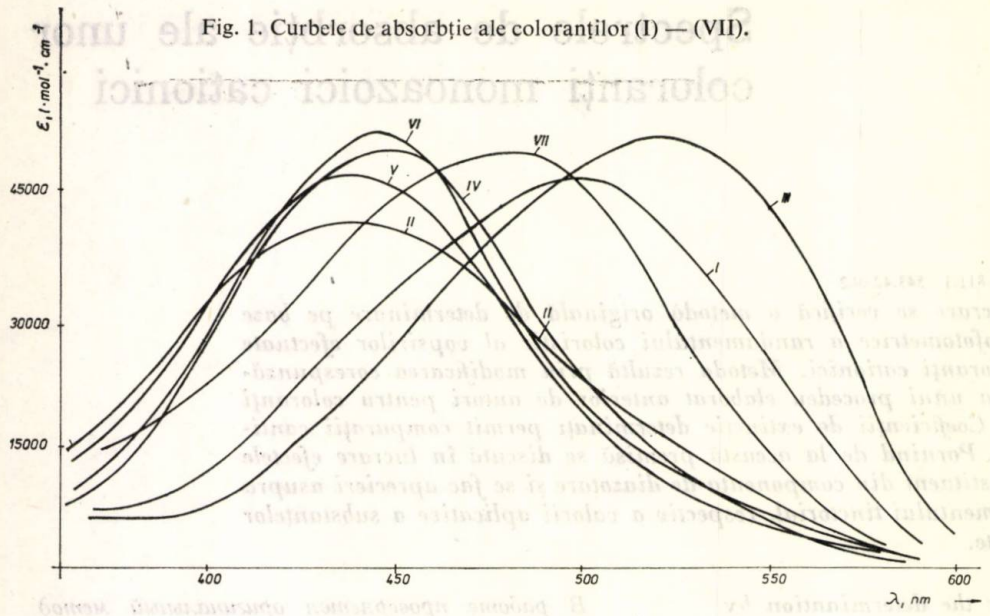


Fig. 1. Curbele de absorbție ale coloranților (I) — (VII).

în care: R_5 reprezintă un rest alchil;
X — o grupă cuaternară;
A — un anion;
R_1 R_4 — substituenți caracteristici, după cum urmează:

Colorantul	Substituentul			
	R_1	R_2	R_3	R_4
I	NO_2	H	Cl	H
II	NO_2	H	Cl	Cl
III	NO_2	H	CN	H
IV	$COOC_2H_5$	H	H	H
V	H	NO_2	H	H
VI	H	Cl	H	Cl
VII	NO_2	H	H	H

Prepararea s-a făcut prin diazotarea unor aniline purtînd substituenții menționați și cuplarea diazoderivaților obținuți, în toate cazurile, cu N-etil-N-(β-trimetilamoniuetil)-anilină. S-au folosit procedee cunoscute [2].

Produsele de cuplare s-au precipitat sub formă de clorzincați. Pentru purificare, turta de la precipitare s-a spălat pe filtru cu saramură de 10% clorură de sodiu. Apoi s-a uscat la 60°C în etuvă.

Determinările spectrofotometrice

Soluțiile de colorant extras de pe fibră conform modului de lucru prezentat s-au supus măsurătorilor spectrofotometrice. Determinările s-au executat cu un spectrofotometru UNICAM SP 800. S-a lucrat cu cuve cu grosimea de 0,5 cm, la 20°C.

Pentru referință s-a folosit extractul dintr-o cantitate echivalentă de fibră albă în același volum de solvent.

Spectrele de absorbție obținute sînt redate în figura 1.

Discutarea rezultatelor

Spectrele din figura 1 permit să se facă constatări interesante privind influența substituenților asupra absorbției și, legat de aceasta, asupra valorii tinctoriale a substanțelor.

Se evidențiază foarte clar faptul că interacțiunea a doi antiauxocromi în poziția para (respectiv grupele azo și nitro) are ca urmare o deplasare batocromă mai puternică a absorbției în comparație cu cea provocată de interacțiunea din cazul meta-disubstituției: cazul *VII*, față de *V*. De asemenea, se evidențiază faptul că grupa NO_2 este un antiauxocrom mai energic decît grupa $COOC_2H_5$: cazul *VII*, în comparație cu *IV*.

Introducerea unui antiauxocrom în plus (grupa CN) în poziția orto față de grupa azo produce, conform așteptărilor, o deplasare batocromă și mai pronunțată a absorbției: cazul *III*. Este interesant efectul substituentului Cl în aceeași situație (cazul *I*): acesta produce, de asemenea, o deplasare batocromă a absorbției, în comparație cu cazul *VII*, dar intensitatea scade.

O situație deosebită apare în cazul *II*, în care prezența a doi substituenți Cl în pozițiile *2* și *6* are ca urmare o deplasare puternic hipsocromă a absorbției. Explicația fenomenului trebuie căutată în efecte sterice: datorită volumului mare, cei doi substituenți Cl determină deranjarea cuplanarității nucleelor benzenice și, prin urmare, conjugarea electronilor π la nivelul întregii molecule; ca urmare, sistemul cromofor se restrînge parțial.

Întrucît coeficienții de extincție determinați prin metoda elaborată permit comparații suficient de sigure, se pot face, în baza determinărilor spectrofotometrice, aprecieri asupra valorii aplicative a substanțelor studiate. În legătură cu substanța II se poate face afirmația că randamentul tinctorial al acesteia este nesatisfăcător.

Concluzii

În lucrare s-a verificat posibilitatea aplicării unei metode de determinare pe baze spectrofotometrice a randamentului coloristic al vopsirilor efectuate cu coloranți cationici. Metoda este originală și rezultă prin modificarea corespunzătoare a unui procedeu elaborat anterior de autori pentru coloranți acizi.

Coeficienții de extincție determinați permit comparații cantitative. Pornind de la această premisă se discută efectele de substituent din componenta de diazotare și se fac aprecieri asupra randamentului tinctorial, respectiv a valorii aplicative a substanțelor studiate.

Bibliografie

1. LANGFELD, H. W., BARBACARU, E., CÎNDEA, D., Rev. Chim. 31. nr. 5, 1980, p. 434.
2. * * * Brevet britanic 1.047.293

Intrat în redacție: 16.VI.1980

CAROL CĂLIN
ANGELA MIHAI
CATERINA STOENESCU

Determinarea rezistenței la lumină a unor înălbitori optici aplicați pe suporturi textile

C.Z. 677.828

Se trec în revistă propunerile ISO și deficiențele acestora, care nu au rezolvat pînă în momentul de față problema determinării rezistenței la lumină a înălbitorilor optici.

În continuare, se tratează concordanța dintre determinările obiective ale contrastelor acromatice ($\triangle E_a$) apărute în urma expunerii la lumină și aprecierile vizuale ale acelorași contraste pentru etaloanele scării de albastru și pentru țesăturile înălbite optic.

Se tratează, de asemenea, relația dintre cinetica procesului de decolorare și concentrația de înălbitor optic aplicată pe suportul textil.

Lucrarea propune o metodă practică de determinare a rezistenței la lumină a înălbitorilor optici aplicați pe suporturi textile, cu ajutorul scării de etaloane albastre.

A survey on the ISO proposals and their shortcomings which did not solve until now the problem of determining the light resistance of the optical bleaching agents, is presented. The concordance between the objective determinations of the achromatic contrasts (ΔE_a) which appeared after light exposure and the visual appreciations of the same contrasts for the standards of the blue scale and for the optical bleached cloths, are discussed. It is also presented the relationship between the kinetics of the decoloration process and the concentration of the optical bleaching agent applied on the textile carrier. It is suggested a practical determination method for the light resistance of the optical bleaching agents applied on textile carriers by means of the blue scale standards.

Делается обзор предложений ИСО и выделяются недостатки из — за которых эти методы пока еще не решают вопрос определения светостойкости оптических отбелителей. Затем обсуждается соответствие между объективными определениями ахроматических контрастов (ΔE_a), возникающих в следствие экспозиции на свету и визуальной оценкой этих же контрастов для эталонов шкалы голубого и для оптически отбеленых тканей. Обсуждается также отношение между кинетикой процесса обесцвечивания и концентрацией оптического отбелителя, нанесенного на текстильной подложке. В работе предлагается практический метод определения светостойкостью оптических отбелителей, нанесенных на текстильных подложках, с помощью шкалы голубых эталонов.

Fibrele înălbite optic, ca de altfel orice vopsire pe material textil, sînt supuse acțiunii factorilor externi, ca: lumină, intemperii, apă etc. Schimbarea albului sau culorii inițiale sub influența acestor factori determină valoarea de întrebuințare a suporturilor textile vopsite sau înălbite optic. Aceste proprietăți se evaluează prin determinarea rezistențelor vopsirilor sau materialului înălbit optic.

Conform normelor ISO, adoptate și în STAS, rezistența la lumină a unei vopsiri colorate în intensitate standard se determină cu ajutorul unei scări albastre [1], folosindu-se pentru aprecierea contrastelor dintre partea expusă și cea neexpusă scara de gri [2].

Aprecierea contrastelor colorate cu scara de gri, precum și aprecierea diferențelor de culoare dintre probele expuse la lumină și cele neexpuse, față de comportarea scării albastre, în condiții de expunere paralelă fac parte din tehnica de lucru specifică domeniului coloristic. Încercarea de a utiliza această metodă de determinare a rezistenței la lumină a suporturilor colorate, la materiale textile înălbite optic a întîmpinat unele dificultăți, deoarece aprecierea schimbării albului cu ajutorul scării de gri față de scara de albastru s-a dovedit în multe cazuri neconcludentă.

Ing. CAROL CĂLIN, chim. ANGELA MIHAI și chim. CATERINA STOENESCU. Întreprinderea de medicamente și coloranți „Sintofarm" — București.

1. Metode propuse pentru determinarea rezistenței la lumină a înălbitorilor optici aplicați pe materiale textile

1.1. *Metoda propusă de ISO*

ISO, a propus ca test o metodă originală de măsurare a rezistenței la lumină a unui înălbitor optic aflat pe un suport textil [3]. Pentru evaluarea rezultatelor au fost elaborate trei scări: scara FW — pentru determinarea intensității de alb-standard, scara FG — care stabilește contrastele dintre diferite grade de alb corespunzător scării de gri, și scara FB — propusă în locul etaloanelor albastre.

Scările FW și FG sînt executate pe polipropilenă înălbită optic în mod diferențiat cu Uvitex SNK (FBA 185:1).

Scara FB a fost realizată pe țesătură de poliamidă folosindu-se înălbitori optici de sensibilitate diferențiată față de lumină, în concentrații de aplicare variabile (tabelul 1) [3—5].

Tabelul 1

ÎNĂLBITORII OPTICI ȘI CONCENTRAȚIILE DE ÎNĂLBIRE (%) PENTRU REALIZAREA ETALOANELOR SCĂRII FB

Rezistența la lumină a etaloanelor	Colour Index și denumirea comercială a înălbitorilor optici pentru realizarea scării FB		
	FBA 30 Whitex R Leukophor R % vopsire	FBA 104 Tinopal RP Whitex RP % vopsire	FBA 156 Tinopal ET % vopsire
1	0,2	—	—
2	0,12	0,18	—
3	—	0,30	—
4	—	0,15	0,05
5	—	0,06	0,24
6	—	—	1

Această propunere a fost discutată cu ocazia a două conferințe ISO, dar întrucît au apărut unele obiecții, metoda este menținută în continuare, în fază de verificare [4].

Principalele obiecții la acestă propunere au fost:

— la expunerea la lumină a scării FB s-a observat o îngălbenire a mostrelor textile albe, ceea ce duce la dificultăți în apreciere;

— uniformitatea etaloanelor realizate cu amestec de produse este necorespunzătoare deoarece, unele etaloane albe virează la expunere la lumină spre nuanțe roșietice, iar altele spre nuanțe verzui;

— treptele scării FB sînt inegal distanțate una față de alta;

— scara este incompletă.

Cu toate aceste obiecții, specialiștii au considerat că această propunere trebuie menținută în fază de verificare în laboratoarele de specialitate, cu scopul de a fi îmbunătățită.

Astfel, scara FB fiind considerată incompletă s-a propus lărgirea ei cu o vopsire pe poliester [5].

De asemenea, s-a ajuns la concluzia că nu este necesar a realiza o intensitate de alb-standard deoarece fiecare produs trebuie analizat la intensitatea optimă de alb, care îi este caracteristică.

Literatura de specialitate subliniază faptul că abaterile pătratice medii sînt mai reduse pentru scara FB, decît pentru scara albastră, cu care există o corelație acceptabilă (coeficient de regresie 0,8).

1.2. *Aplicarea metodelor obiective de măsurare a culorii, pentru determinarea rezistenței la lumină a înălbitorilor optici*

Măsurătorile obiective ale remisiei unor materiale textile albe, oglindesc, fără echivoc, calitatea albului analizat. De aceea s-a încercat a se exprima schimbările intervenite prin expunerea la lumină a materialelor înălbite optic, în termenii măsurătorilor obiective de culoare, recurgîndu-se la reprezentări grafice ale valorilor coordonatelor tricromatice. Totuși, valoarea practică a acestor determinări este redusă, rezultatele fiind încă greu de interpretat [6].

1.3. *Metodă simplă de determinare cu ajutorul Xenotestului*

Există de asemenea propunerea de a se determina comportarea la lumină a acestor materiale cu ajutorul unui Xenotest, comparînd timpul necesar decolorării probei cu timpul necesar decolorării unui etalon alb cu o rezistență cunoscută [7]. Evaluarea rezistenței probei se face luîndu-se în considerație factorul 2,5, care diferențiază în timp treptele consecutive ale scării albastre.

Propunerea are dezavantajul de a putea fi efectuată numai pe aparate care asigură expuneri la lumină artificială, deoarece emisia de lumină în timpul expunerii trebuie să fie constantă.

Din cele prezentate rezultă că determinarea rezistenței la lumină a materialelor textile înălbite optic este o problemă care a preocupat de mult laboratoarele de specialitate, fără ca pînă în momentul de față să existe o rezolvare acceptabilă [8—11].

2. Partea experimentală

Autorii și-au propus să studieze problema determinării rezistenței la lumină a înălbitorilor optici, aplicați pe materiale textile, cu ajutorul scării albastre.

S-a ales ca mijloc de comparare scara de albastru, pornind de la considerația că rezistența la lumină a vopsirilor colorate se evaluează în prezent pe plan mondial cu această scară. Întrucît atît în cazul vopsirilor colorate, cît și în cazul înălbirilor optice este vorba despre moduri de aplicare și criterii de

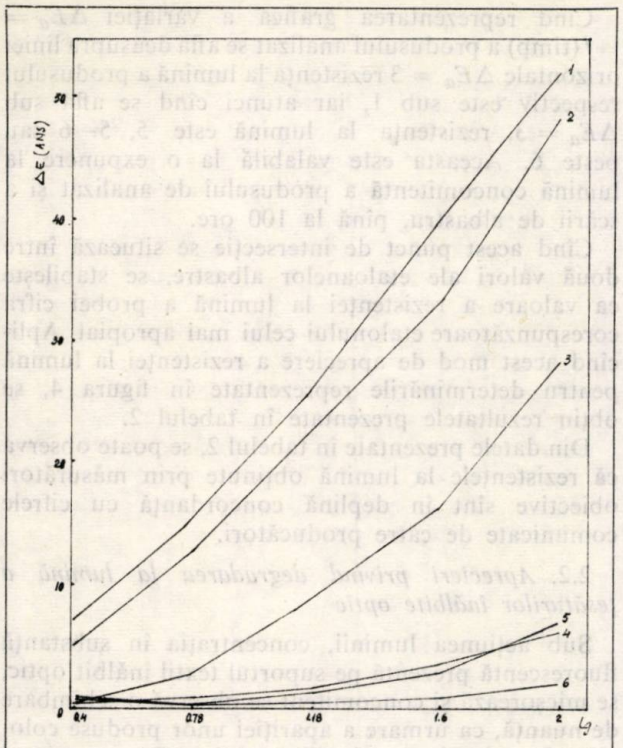


Fig. 1. Reprezentarea degradării etaloanelor albastre la expunerea îndelungată la lumină în Xenotest 150:
ΔE (ANS) — contrastul de culoare între partea expusă și neexpusă la lumină a etaloanelor albastre în unități ANS.
lg t — logaritmul timpului de expunere la lumină în Xenotest.
1, 2, 3, 4, 5, 6 — etaloane de albastru.

apreciere similare, s-a considerat indicată utilizarea scării de albastru și în cazul înălbitorilor optici, evident ținînd cont de particularitățile specifice fluorescenței. Aceasta, cu atît mai mult, cu cît, în ciuda anumitor neajunsuri [13—14], scara de albastru a găsit de-a lungul dezvoltării metodelor coloristice, o răspîndire aproape universală.

În cadrul experimentărilor efectuate s-a urmărit:

— stabilirea concordanței dintre determinările obiective de măsurare a contrastelor apărute în urma expunerii la lumină, și aprecierile vizuale efectuate cu scara de albastru în cazul țesăturilor înălbite optic;

— aprecieri privind degradarea la lumină a țesăturilor înălbite optic;

— elaborarea unei propuneri privind determinarea rezistenței la lumină a înălbitorilor optici aplicați pe materiale textile, folosind scara de albastru.

2.1. *Concordanța dintre măsurătorile obiective și aprecierile vizuale cu ajutorul scării de albastru*

Cele șase etaloane albastre (conf. STAS 8446, 1979) au fost expuse la lumină în condițiile-standard realizate într-un aparat XENOTEST 150.

Timpul de expunere la lumină (t) a variat între 2½ ore și 100 ore. Contrastele între mostra expusă la lumină și cea neexpusă au fost citite pe un aparat de măsurare obiectivă a culorii, RFC_3 de la firma Opton. Măsurătorile au fost executate cu sursa de lumină D 65, $\measuredangle$ 2°, cu $\varnothing = 1{,}5$ cm și au fost exprimate în unități ANS (Adam—Nickerson—Sturz).

Rezultatele încercărilor sînt prezentate în figura 1. În concordanță cu alți autori [7—11], se observă repartizarea inegală a mărimii contrastelor ΔE între etaloanele 1—4, precum și întretăierea reprezentărilor grafice în cazul etaloanelor 4 și 5 (după 40 ore de expunere, etalonul 5 se decolorează mai puternic decît etalonul 4) [5].

Cu intenția de a se obține o mai bună concordanță între aprecierile vizuale și măsurătorile obiective ale contrastelor, s-au transformat valorile „ΔE", în contraste acromatice „ΔEa", aplicînd formulele de calcul propuse de către Mc. Donald [16] și Vaeck [17].

După Mc. Donald, contrastul acromatic ΔEa se calculează conform formulei:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E}{1 + 0{,}02\,r} \qquad (1)$$

în care ΔE este contrastul determinat de aparat și exprimat în unități ANS, iar:

$$r = 1/2\,[(A_0^2 + B_0^2)^{1/2} + (A_1^2 + B_1^2)^{1/2}],$$

unde valorile coordonatelor A_0, B_0 A_1 și B_1 sînt indicate de aparatul RFC_3.

S. V. Vaeck propune pentru obținerea contrastului acromatic, formula:

$$\Delta E_a = [(\Delta L)^2 + \Delta AB]^{1/2} \qquad (2)$$

în care ΔL este diferența de luminozitate între proba expusă la lumină și cea neexpusă, iar ΔAB reprezintă diferența de cromaticitate — ambele valori fiind indicate de aparatul RFC_3.

Valorile contrastelor ΔE, transformate conform formulelor lui Mc. Donald și Vaeck — pentru cele șase etaloane — sînt redate în figurile 2 și 3.

Se observă că după transformarea valorilor ΔE în contraste acromatice ΔE_a, conform formulei (2) — decolorările etaloanelor nu mai manifestă neregularitatea menționată anterior.

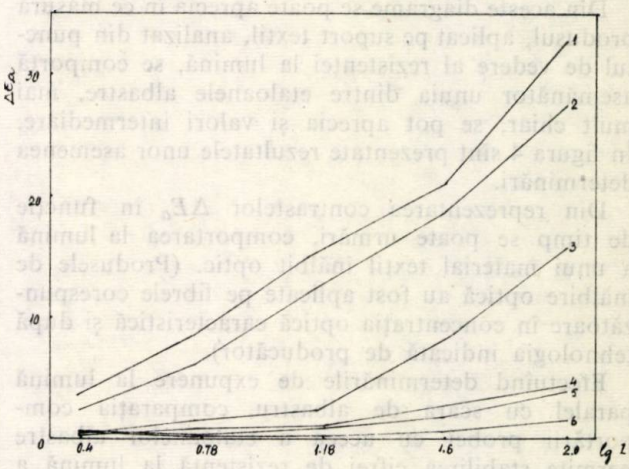


Fig. 2. Reprezentarea degradării etaloanelor albastre la expunerea îndelungată la lumină în Xenotest (ΔE_a calculat conf. Mc. Donald):
ΔE_a — contrastul acromatic de culoare între partea expusă și neexpusă la lumină.
lg t — logaritmul timpului de expunere la lumină în Xenotest.
1, 2, 3, 4, 5, 6 — etaloane de albastru.

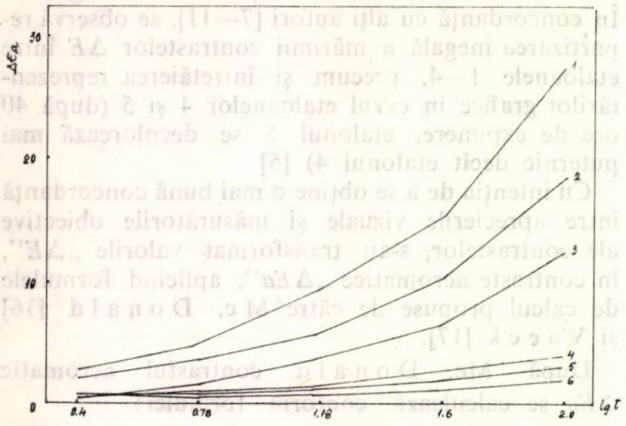


Fig. 3. Reprezentarea degradării etaloanelor albastre la expunerea îndelungată la lumină în Xenotest (ΔE_a calculat după Vaeck):
ΔEa — contrastul acromatic de culoare între partea expusă și neexpusă la lumină.
lg t — logaritmul timpului de expunere la lumină în Xenotest.
1, 2, 3, 4, 5, 6 — etaloane de albastru.

Exactitatea formulei empirice stabilită de Vaeck a fost verificată de asemenea, apreciindu-se vizual contrastele cu ajutorul scării de gri, alcătuind media a 4 citiri efectuate de către observatori diferiți, experimentați. Cifra reprezentînd media acestor citiri a fost redată conform ISO, în diferența de culoare exprimată în unități ANS.

Raportul între ΔE_a, calculat după formula (2), și ΔE, apreciat vizual și exprimat în unități ANS, este de $1{,}033 \pm 0{,}102$, ceea ce este în concordanță cu datele prezentate de Vaeck.

Urmărind concomitent comportarea etaloanelor albastre expuse la lumină paralel cu a țesăturilor înălbite optic, se pot face aprecieri asupra rezistenței la lumină a diverselor produse de înălbire optică, încadrîndu-le în diagrama $\Delta E_a = f$ (timp), trasată pentru etaloanele albastre cu ajutorul valorilor ΔE_a rezultate din aplicarea formulei lui Vaeck.

Din aceste diagrame se poate aprecia în ce măsură produsul, aplicat pe suport textil, analizat din punctul de vedere al rezistenței la lumină, se comportă asemănător unuia dintre etaloanele albastre, mai mult chiar, se pot aprecia și valori intermediare. În figura 4 sînt prezentate rezultatele unor asemenea determinări.

Din reprezentarea contrastelor ΔE_a în funcție de timp se poate urmări, comportarea la lumină a unui material textil înălbit optic. (Produsele de înălbire optică au fost aplicate pe fibrele corespunzătoare în concentrația optică caracteristică și după tehnologia indicată de producător).

Efectuînd determinările de expunere la lumină paralel cu scara de albastru, comparația comportării probei cu aceea a etaloanelor albastre permite stabilirea cifrei de rezistență la lumină a probei. Pentru ca determinarea respectivă să fie în concordanță cu principiile cuprinse în normele ISO [1] se consideră ca valoare a rezistenței la lumină poziția intersecției liniei orizontale $\Delta E_a = 3$, cu reprezentarea grafică pentru probă a funcției: $\Delta E_a = f$ (timp).

Cînd reprezentarea grafică a variației $\Delta E_a = f$(timp) a produsului analizat se află deasupra liniei orizontale $\Delta E_a = 3$ rezistența la lumină a produsului respectiv este sub 1, iar atunci cînd se află sub $\Delta E_a = 3$, rezistența la lumină este 5, 5—6 sau peste 6. Aceasta este valabilă la o expunere la lumină concomitentă a produsului de analizat și a scării de albastru, pînă la 100 ore.

Cînd acest punct de intersecție se situează între două valori ale etaloanelor albastre, se stabilește ca valoare a rezistenței la lumină a probei cifra corespunzătoare etalonului celui mai apropiat. Aplicînd acest mod de apreciere a rezistenței la lumină pentru determinările reprezentate în figura 4, se obțin rezultatele prezentate în tabelul 2.

Din datele prezentate în tabelul 2, se poate observa că rezistențele la lumină obținute prin măsurători obiective sînt în deplină concordanță cu cifrele comunicate de către producători.

2.2. *Aprecieri privind degradarea la lumină a țesăturilor înălbite optic*

Sub acțiunea luminii, concentrația în substanță fluorescentă prezentă pe suportul textil înălbit optic, se micșorează și concomitent se observă o schimbare de nuanță, ca urmare a apariției unor produse colorate de degradare a înălbitorului optic, precum și ca efect al modificărilor pe care le suferă suportul textil.

În determinările efectuate s-a urmărit modificarea

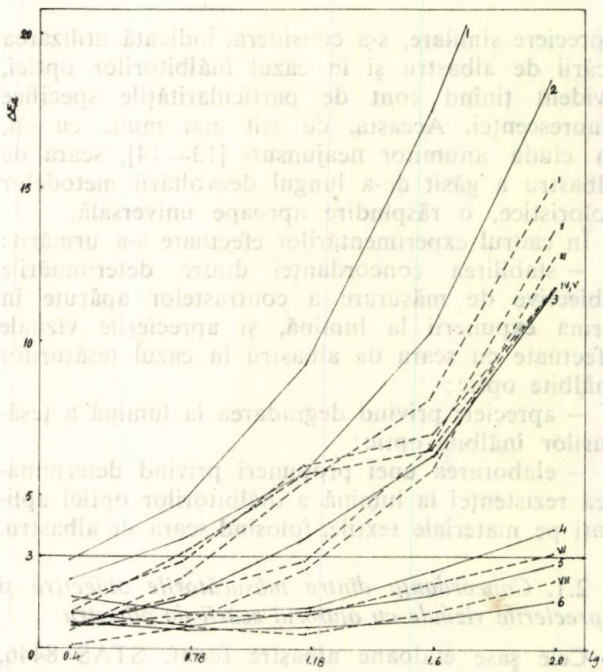


Fig. 4. Reprezentarea degradării în timp a unor probe înălbite optic, concomitent cu cea a etaloanelor albastre:
I — FBA 134/poliamida 6
II — FBA 24/poliamida 6
III — FBA 135/poliamida 6
IV — FBA 134/bumbac
V — FBA 114/bumbac
VII — FBA 311/poliacrilonitril
VII — FBA 136/poliester,
1, 2. 3, 4, 5, 6—etaloane de albastru
lg t — logaritmul timpului de expunere la lumină în Xenotest

Tabelul 2

REZULTATELE PRIVIND COMPARAȚIA DINTRE REZISTENȚELE LA LUMINĂ DETERMINATE OBIECTIV PRIN METODA DESCRISĂ ȘI CIFRELE COMUNICATE DE PRODUCĂTOR

Denumirea comercială a înălbitorului optic	Poziția în Colour Index	Suportul textil pe care a fost aplicat	Notația folosită în fig. 4	Cifra de rezistență la lumină	
				comunicată de producător	determinată prin metoda obiectivă descrisă
Uvitex CF	FBA 134	Bumbac	IV	3	2—3
Uvitex CF	FBA 134	Poliamidă—6	I	—	2—3
Blancofor BBU	FBA 114	Bumbac	V	3	2—3
Uvitex ERN	FBA 135	Poliamidă—6	III	—	3—4
Uvitex PRS	FBA 136	Poliester	VII	7	5—6 încercări întrerupte
Blankophor BBU	FBA 24	Poliamidă—6	II	4	3—4
Hostalux NR	FBA 311	Poliacrilonitril	VI	5	5

culorii suferită de suportul textil expus la lumină, prin determinarea gradului de alb al țesăturilor neînălbite optic, exprimat conform formulei Berger. Valorile obținute sînt înscrise în tabelul 3. Se poate observa că în prima perioadă a expunerii schimbările datorate suportului textil pot fi neglijate.

Schimbările de culoare care apar în urma expunerii probelor înălbite optic (ΔE) sînt reprezentate de funcții liniare ale gradului de alb, pentru înălbirile optice executate pe bumbac și pe poliamidă (fig. 5).

Avînd în vedere că gradul de alb al țesăturilor înălbite optic, exprimat conform formulei Berger, este o funcție liniară a logaritmului concentrației produsului fluorescent aflat pe materialul textil, rezultă că decolorarea la lumină a acestor produse este dependentă de schimbarea de concentrație a produsului pe suportul textil. Cele afirmate sînt valabile cel puțin pînă la concentrația corespunzătoare punctului de înverzire a înălbitorului optic. Aceste observații nu se verifică la înălbirea optică a fibrelor poliacrilonitrilice și poliesterice. Pe fibra poliacrilonitrilică, de exemplu, gradul de alb al suportului înălbit optic crește după prima perioadă de expunere la lumină cu Xenotest. Fenomenul nu poate fi explicat prin comportarea la lumină a suportului textil respectiv neînălbit optic (tabelul 3).

2.3 Influența concentrației de înălbitor optic pe suport asupra rezistenței la lumină

Pentru a studia influența concentrației de înălbitor optic aflat pe suport asupra rezistenței la lumină s-au efectuat înălbiri optice pe țesătură de bumbac cu trei produse comerciale românești, în concentrații crescînde. Produsele au fost aplicate prin fulardare pe o țesătură de bumbac 100% albit chimic, cu un grad de preluare a flotei de 80% și uscare la temperatura de 100—105°C.

Mostrele înălbite optic au fost expuse la lumină timpi variabili într-un aparat Xenotest. S-au determinat apoi, pe un aparat RFC_3, prin măsurare obiectivă contrastul ΔE dintre partea expusă și neexpusă la lumină și gradul de alb după formula Berger. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

Din examinarea rezultatelor prezentate se observă că scăderile gradului de alb pentru același interval de timp nu sînt mai mari în cazul probelor de înălbire optică efectuate nu concentrații crescute de produs. Dacă descompunerea fotochimică ar fi accelerată de concentrația de înălbitor, scăderile gradului de alb ar trebui să fie mai mari.

Din determinările efectuate rezultă că viteza de decolorare nu este accelerată de creșterea concentrației de înălbitor optic aplicat pe suportul textil.

2.4 Aprecieri privind viteza de descompunere fotochimică a înălbitorilor optici aflați pe suprafața suportului textil

S-a urmărit viteza de descompunere fotochimică a unor înălbitori optici stilbenici aplicați pe țesătură de bumbac. Pentru aprecierea cantitativă a înălbitorului optic rămas pe suport după expunere s-a determinat gradul de alb al țesăturii. Reprezentînd grafic variația gradului de alb în funcție de logaritmul concentrației din flota de fulardare, se obține o dreaptă de etalonare cu ajutorul căreia se deduce cantitatea de înălbitor optic rămas pe țesătură, după timpul de expunere la lumină, *t*.

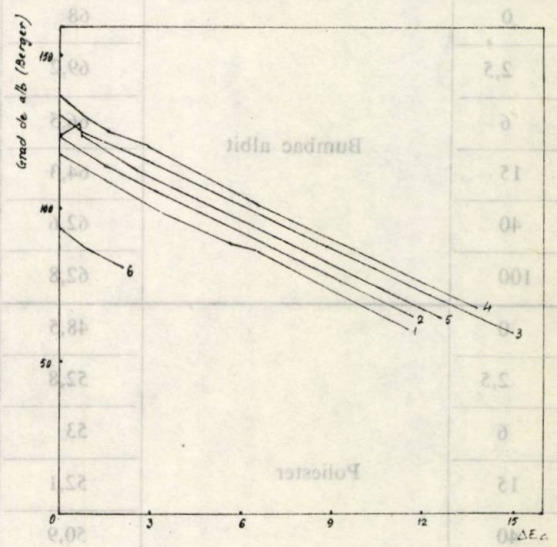


Fig. 5. Variația gradului de alb după Berger, în funcție de diferența de culoare a unor suporturi textile înălbite optic, expuse la lumină:
1 — FBA 144/bumbac; 2 — FBA 134/bumbac; 3 — FBA 134/poliamidă; 4 — FBA 24/poliamidă; 5 — FBA 135/poliamidă; 6 — FBA 136/poliester.

Tabelul 3

MODIFICAREA DE CULOARE A SUPORTULUI TEXTIL NEÎNĂLBIT OPTIC, DATORATĂ EXPUNERII LA LUMINĂ ÎN XENOTEST

Durata expunerii, h	Suportul textil, U	Grad de alb cf. Berger	ΔE	ΔL	ΔC	ΔS	ΔT
0	Poliamidă 6	61,7	—	—	—	—	—
2,5		—	0,1	0	0,1	0,1	0,1
6		58	0,7	0,1	0,7	0,7	0
15		58,5	0,7	0	0,7	0,7	0
40		61,5	0,3	0,3	0,1	0,1	0
100		60,5	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
0	Poliacrilonitril	51,9	—	—	—	—	—
2,5		52,3	0,6	—0,2	0,5	—0,4	0,3
6		51,1	0,7	—0,3	0,6	—0,3	0,5
15		52,4	0,8	—0,3	0,7	—0,5	0,5
40		51,5	1,2	—0,7	0,9	—0,6	0,6
100		50,7	1,2	—0,7	1	—0,5	0,8
0	Lînă	25,7	—	—	—	—	—
2,5		25	0,5	0,4	0,3	0,3	0
6		23,6	0,9	0,5	0,7	0,7	0,1
15		24,2	1,3	0,9	1	0,8	—0,5
40		22,7	2,1	1,2	1,7	1,5	—0,8
100		14,9	3,6	0,7	3,5	3,4	—1
0	Bumbac albit	68	—	—	—	—	—
2,5		69,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0
6		66,5	0,4	0	0,4	0,3	—0,1
15		64,3	0,8	0,1	0,8	0,8	—0,3
40		62,6	1,1	0,2	1,1	1	—0,2
100		62,8	1	—0,3	0,9	0,9	—0,1
0	Poliester	48,5	—	—	—	—	—
2,5		52,8	1	0,5	0,9	0,8	0,2
6		53	1,1	0,6	0,8	0,8	0,1
15		52,1	0,9	0,6	0,6	0,6	0,1
40		50,9	0,6	0,4	0,4	—0,4	0
100		51,6	0,8	0,2	0,8	—0,7	0,2

unde:

ΔE este diferența totală de culoare; ΔL — diferența de luminozitate; ΔC — diferența de cromaticitate; ΔS — diferența de saturație; ΔT — diferența de ton.

Tabelul 4

VARIAȚIA GRADULUI DE ALB ȘI A CONTRASTULUI DE CULOARE (ΔE) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE ÎNĂLBITOR OPTIC PE SUPORTUL TEXTIL EXPUS LA LUMINĂ PENTRU DIFERIȚI ÎNĂLBITORI OPTICI

Denumirea comercială a înălbitorului analizat	Durata expunerii la lumină, h	Caracteristici analizate	Concentrația flotei de fulardare, g/l			
			1,0	2,0	3,0	5,0
Stralex MEF	0	Gradul de alb	118,1	121,8	127,3	131,9
	3	Contrastul ΔE	1,6	1,7	1,7	1,7
		Gradul de alb	108,3	110,7	117,7	121
		Diferența de grad alb	9,8	11,1	10,1	10,9
	9	Contrastul ΔE	3,2	3,3	3,2	2,9
		Gradul de alb	99,1	102	109,1	112,9
		Diferența de grad alb	19	19,8	18,2	19
	27	Contrastul ΔE	6,3	6,8	5,9	5,8
		Gradul de alb	83,1	85,7	92,0	95,8
		Diferența de grad alb	35,0	36,1	35,3	36,1
Stralex HAN	0	Gradul de alb (Berger)	125,2	—	129,2	126,7
	3	Contrastul ΔE	2,0	—	2,2	2,1
		Gradul de alb	112,6	—	114,4	112,9
		Diferența de grad de alb	12,6	—	14,8	13,8
	9	Contrastul ΔE	3,4	—	3,8	3,5
		Gradul de alb	104,0	—	105,5	103,6
		Diferența de grad de alb	21,2	—	23,7	23,1
	27	Contrastul ΔE	6,7	—	7,1	6,9
		Gradul de alb	88,4	—	88,1	86,4
		Diferența de grad de alb	36,8	—	41,1	40,3
Stralex MEM	0	Gradul de alb (Berger)	116,3	122,8	130,5	131,1
	3	Contrastul ΔE	1,5	1,4	1,9	2,0
		Gradul de alb	108,0	114,0	117,6	118,3
		Diferența de grad de alb	18,2	18,8	12,9	12,8
	9	Contrastul ΔE	2,9	3,0	3,1	3,2
		Gradul de alb	98,6	104,9	110,2	111,2
		Diferența de grad de alb	17,7	17,9	20,3	19,9
	27	Contrastul ΔE	6,2	6,3	6,3	6,1
		Gradul de alb	81,3	87,7	92,0	93,4
		Diferența de grad de alb	35,0	34,3	38,5	37,7

Tabelul 5

VARIAȚIA GRADULUI DE ALB (BERGER) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE STRALEX MEF ȘI DE TIMPUL DE EXPUNERE LA LUMINĂ

Timp de expunere la lumină în Xenotest, min	Grad de alb Berger pentru probe de fulardare cu Stralex MEF în concentrații variabile, g/l			
	0,5	1	2	3
0	103,8	112,8	121,2	124,1
45	103,8	110,9	116,0	122,9
120	98,2	107,2	112,4	119,3
180	95,2	104,9	113,4	116,8
240	96,9	104,4	108,2	116,7
400	94,1	100,1	107,4	114,2
600	89,4	97,5	104,2	109,8

Cu produsul Stralex MEF s-au efectuat determinări reprezentative în intervalul de concentrații 0,5—3 g/l (grame înălbitor optic la 1 litru soluție de fulardare).

Liniaritatea funcției este ilustrată în figura 6. Ecuația dreptei de regresie, $y = 25{,}6\times - 115{,}6$ este caracterizată printr-un coeficient $B = 0.962$ (conf. [18]).

Expunerile la lumină au fost executate în intervalul 45—600 min., într-un aparat Xenotest 150, după modul de lucru obișnuit. Rezultatele acestor încercări sînt prezentate în tabelul 5.

Din gradul alb Berger a fost calculat, prin ecuația dreptei de regresie, cantitatea de înălbitor optic rămasă pe fibră după expunere. Din cantitățile de înălbitor optic evaluate în acest mod s-a calculat viteza de descompunere considerînd că reacția de descompunere decurge printr-un mecanism mono-

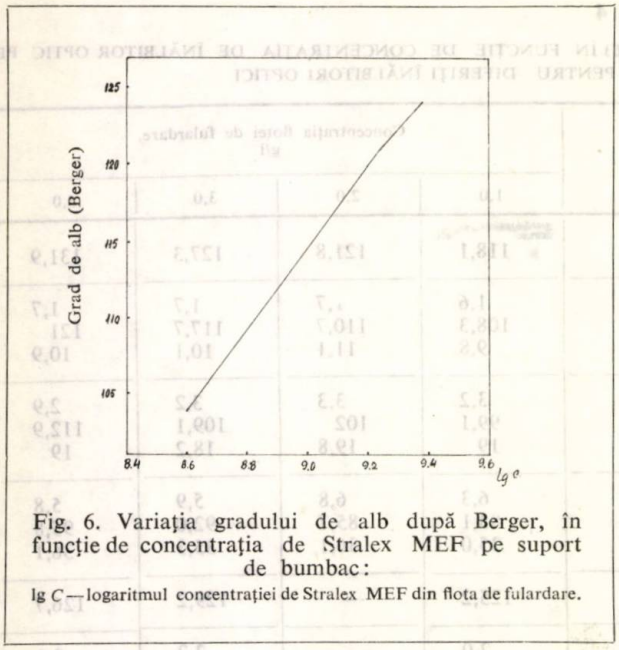


Fig. 6. Variația gradului de alb după Berger, în funcție de concentrația de Stralex MEF pe suport de bumbac:
lg C — logaritmul concentrației de Stralex MEF din flota de fulardare.

molecular. Din determinările și calculele efectuate rezultă constanta de viteză a reacției de decolorare:

$$k = 5.3 \times 10^{-5} \pm 0{,}6 \text{ sec.}^{-1}$$

Acest rezultat este în concordanță cu constatările anterioare privind absența unei accelerări a descompunerii fotochimice la concentrații mai mari de înălbitor optic aplicat pe suport.

De asemenea, ordinul de mărime al constantei de decolorare corespunde cu comportarea mai slabă față de lumină a unei vopsiri [19].

3. Propunere privind o metodă simplă pentru evaluarea rezistenței la lumină a înălbitorilor optici aplicați pe suporturi textile

Drept consecință a încercărilor efectuate și prezentate în capitolele 2.1 și 2.2. se consideră că se poate determina rezistența la lumină a înălbitorilor optici aplicați pe fibre textile prin expunerea probelor la lumina zilei sau la Xenotest, în paralel cu scara de albastru.

Principiul metodei

Se expune la lumină o probă de material textil înălbit cu înălbitorul a cărei rezistență la lumină trebuie să fie determinată, în paralel cu o scară de albastru.

În momentul în care între proba înălbită optic expusă la lumină și cea neexpusă se observă un contrast asemănător cu cel dintre proba neexpusă, înălbită optic, cu concentrația inițială, și o altă probă, tot neexpusă, realizată cu 30% din concentrația inițială de produs, încercarea se consideră terminată și expunerea se oprește. În același timp, se urmărește vizual decolorarea scării albastre cu scara de gri, cu ajutorul căreia se face evaluarea.

Valoarea rezistenței la lumină a probei de înălbitor analizată, este cifra corespunzătoare etalonului de albastru, expus în paralel cu condițiile arătate, care prezintă contrastul 3 în scara de gri.

4. Concluzii

— În lucrarea prezentată se demonstrează experimental că utilizînd valorile diferenței de culoare, exprimate cu ajutorul formulei lui Vaeck, pentru contraste de culoare acromatice, se poate determina rezistența la lumină a unui suport textil înălbit optic. Metoda de determinare este exactă, dar are dezavantajul că necesită o aparatură costisitoare.

— Determinările efectuate duc la concluzia că atunci cînd între proba înălbită optic expusă la lumină și cea neexpusă se ajunge la un contrast $\Delta E_a = 3$, gradul de alb exprimat după formula Berger scade, în medie la o valoare corespunzătoare celei date de o înălbire optică realizată cu circa 30% din concentrația inițială de produs.

— Din determinările prezentate rezultă că în cazul expunerii la lumină a materialelor înălbite optic nu se constată comportări anormale, adică scăderi ale rezistenței la lumină odată cu creșterea concentrației de înălbitor optic pe fibră.

— Datele experimentale obținute, au permis elaborarea unei propuneri privind o metodă simplă pentru evaluarea rezistenței la lumină a înălbitorilor optici aplicați pe suporturi textile.

Bibliografie

1. *** ISO 105, 1978, BO 1, BO 2, BO 3, BO 4, BO 5.
   *** STAS 5706, 1973; 7390—1973; 8446—1979; 10559—1976.
2. *** ISO 105, 1978, AO 2, AO 3; STAS 5658—1973.
3. *** ISO / TC 38 / SC 1 587, 1974, p. 72.
4. *** ISO / TC 38 / SC 1 517, 1974, p. 1 ISO / TC 38 / SC 1 519; 1974, p. 1 ISO / TC 38 / SC 1 583; 1974, p. 1.
5. *** ISO / TC 38 / SC 1 490; 1977, p. 1.
6. LANTER, J. J. of the Society of Dyers and Colourists, **82**, 1966, p. 125.
7. FRIELE, L. F. G. Textilveredlung **5**, 1970, p. 899; **6**, 1971, p. 229.
8. BRUNNSCHWEILER, E. Textil-Rundschau **14**, 1959, p. 504, 595; **18**, 1963, p. 1; **19**, 1964, p. 463.
   BRUNNSCHWEILER. E. Fachorgane **19**, 1964, p. 521.
9. BRUNNSCHWEILER E. Textilveredlung **1**, 1966, p. 125; p. 399.
10. HEUBERGER, T. Textilveredlung **4**, 1969, p. 101.
11. PARK, J. Rev. Prog. Coloration **6**, 1975, p. 71.
12. PARK, J. Rev. Prog. Coloration **10**, 1979, p. 20.
13. STEAD, E. J. of the Society of Dyers and Colourists **86**, 1970, p. 210.
14. GILES, C. H., HASLAM, R. J. of the Society of Dyers and Colourists **89**, 1973, p. 410.
15. *** ISO / TC 38 / SC 1 585, fig. 8; ISO / TC 38 / SC 1 435.
16. MC. DONALD, R. J. of the Society of Dyers and Colourists **90**, 1974, p. 189.
17. VAECK, S. V. J. of the Society of Dyers and Colourists **94**, 1978, p. 301.
18. KOJIMA, H., JIJIMA, T. J. of the Society of Dyers and Colourists **91**, 1975, p. 103.
19. CĂLIN, C., MIHAI, A. Rev. Chim. **31**, nr. 11, 1980, p. 1044.

Intrat în redacție: 20.I.1981

EMIL CHIFU
MARIA TOMOAIA-COTIȘEL

Filme mixte de pigmenți carotinoidici și lipide la interfața aer/apă

C.Z. 667.622.3

Se studiază filme mixte de pigmenți carotinoidici (trans — *total*) *și lipide la interfața aer/apă cu ajutorul izotermelor de compresiune. Datele experimentale sînt interpretate prin intermediul legii fazelor bidimensionale, a energiei libere de amestecare și a regulii de aditivitate a ariilor moleculare. Concluziile obținute pe bază termodinamică sînt plauzibile și din punctul de vedere al diferențelor de structură moleculară a compușilor cercetați.*

Mixed films made up of carotenoid pigments (all — trans*) and lipids are studied at the air/water interface by means of the compression isotherms. The experimental data are interpreted in the terms of the two-dimensional phase rule, the free energies of mixing and the additivity rule of the molecular areas. The conclusions, obtained on thermodynamic basis, are also plausible from the standpoint of the differences in molecular structures of the investigated compounds.*

*Изучались смешанные пленки из каротиноидных пигментов (*все — транс*) и липидов на поверхности раздела воздух вода при помощью изотерм сжатия. Экспериментальные данные интерпретируются посредством закона двухразмерных фаз, свободной энергии смешения и правила аддитивности молекулярных площадей поверхности. Выводы, сделанные на термодинамической основе являются достоверными и с точки зрения различия в молекулярной структуре изученных соединений.*

Soluțiile superficiale sau filmele mixte prezintă interes, datorită asemănării lor cu unele interfețe naturale, cum sînt, de exemplu, membranele biologice. Filmele mixte sînt, de asemenea, implicate în procese de transfer de masă prin interfețe sau în reacții chimice interfaciale [1].

Pentru înțelegerea naturii interacțiunilor moleculare din monostraturile mixte, este necesar să se stabilească, în primul rînd, gradul de miscibilitate al componenților în suprafață.

Un prim criteriu de definire a miscibilității se bazează pe utilizarea regulii de aditivitate a ariilor moleculare. Este de menționat, însă, că regula de aditivitate a ariilor se regăsește atît în cazul amestecării ideale, cît și al nemiscibilității complete. Abaterile de la aditivitatea ariilor indică, în general, miscibilitatea, datorită interacțiunilor moleculare specifice dintre componenți [1].

Ținînd cont de faptul că pe baza aditivității ariilor nu se poate decide dacă amestecul este ideal sau componenții sînt nemiscibili în film, un criteriu complementar pentru stabilirea miscibilității constă în aplicarea regulii fazelor bidimensionale [2, 3].

Prof. dr. chim. EMIL CHIFU și dr. chim. MARIA TOMOAIA-COTIȘEL, Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.

În fine, cînd componenții sînt miscibili în film, se poate efectua o examinare detaliată a termodinamicii sistemului, evaluîndu-se energiile libere de amestecare în suprafață [4].

În lucrare se studiază, sub aspectele menționate, filmele bicomponente de pigmenți carotinoidici și lipide la interfața aer/apă. Interesul unor asemenea investigații [5—11] constă în faptul că atît pigmenții carotinoidici, cît și lipidele sînt componenți structurali și funcționali ai unor membrane biologice [12, 13]. Pe de altă parte, ținînd cont de analogia membranei naturale cu filmul monomolecular, un prim pas pentru înțelegerea interacțiunilor dintre componenții ce formează membrana este tocmai studiul filmelor mixte [1].

Pigmenții carotinoidici (*trans* — total) luați în studiu au fost: cantaxantina, esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic (ester) și palmitatul de retinil; drept model de lipide s-au ales acidul stearic, colesterolul, tripalmitina și ovolecitina.

Monostraturile componenților puri și cele ale amestecurilor au fost cercetate cu ajutorul izotermelor de compresiune, presiune superficială în funcție de aria moleculară. Drept suport al filmelor s-a folosit, în general, apa bidistilată, iar lichidul de etalare a fost benzenul. Presiunea superficială a fost măsurată cu metoda Wilhelmy. Detaliile cu privire la măsurătorile experimentale au fost descrise anterior [7—11].

1. Curbele presiune superficială — arie moleculară

Rezultatele experimentale sînt redate sub forma curbelor ce indică presiunea superficială (π, dyn/cm) în funcţie de aria moleculară (A, Å²/molec.), pentru filmele bicomponente de pigmenţi carotinoidici şi lipide la diverse compoziţii: cantaxantină — acid stearic (fig. 1), ester etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic (ester)—acid stearic (fig. 2), cantaxantină-colesterol (fig. 3), ester-tripalmitină (fig. 4), cantaxantină—ovolecitină (fig. 5) şi palmitat de retinil—ovolecitină (fig. 6). Pentru comparaţie se prezintă şi izotermele de compresiune ale unor filme mixte, în care ambii componenţi sînt de tip carotinoidic, şi anume sistemul cantaxantină—ester (fig. 7).

Se menţionează că proprietăţile fizico-chimice ale pigmenţilor carotinoidici în film monocomponent au fost descrise anterior [14].

În ceea ce priveşte comportarea lipidelor luate în studiu în această lucrare, se observă că izotermele lor de compresiune — obţinute de autori — sînt în acord general cu cele publicate în literatură [15—18].

Prin intermediul izotermelor de compresiune s-au evaluat apoi presiunile de colaps π_c (fig. 1, tabelul 1) şi modulii de compresibilitate superficială $C_s^{-1} = -A_0(\partial\pi/\partial A)$, unde A_0 este aria moleculară limită la împachetare compactă în monostrat [14]. Aceşti parametri, caracteristici pigmenţilor carotinoidici şi lipidelor în film monocomponent, sînt înscrişi în tabelul 1.

Urmărind pe figurile 1—5 succesiunea izotermelor de compresiune pentru diverse compoziţii ale monostraturilor bicomponente, se observă că presiunea lor de colaps este constantă şi egală cu cea a componentului ce prezintă presiunea de colaps cea mai coborîtă dintre cei doi parteneri ce formează filmul mixt. Presiunea de colaps este astfel independentă de compoziţia monostraturilor mixte la primele cinci sisteme cercetate.

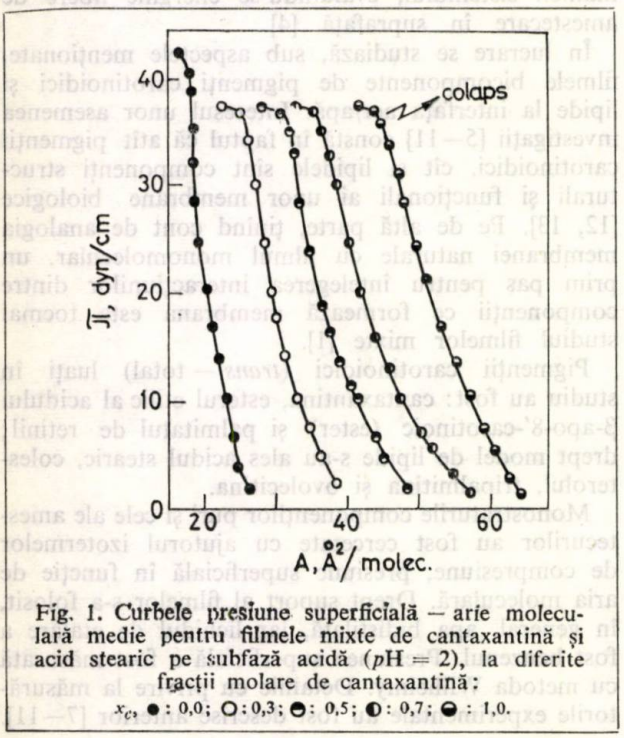


Fig. 1. Curbele presiune superficială — arie moleculară medie pentru filmele mixte de cantaxantină şi acid stearic pe subfază acidă (pH = 2), la diferite fracţii molare de cantaxantină:
x_C, ●: 0,0; ○: 0,3; ◒: 0,5; ◐: 0,7; ◒: 1,0.

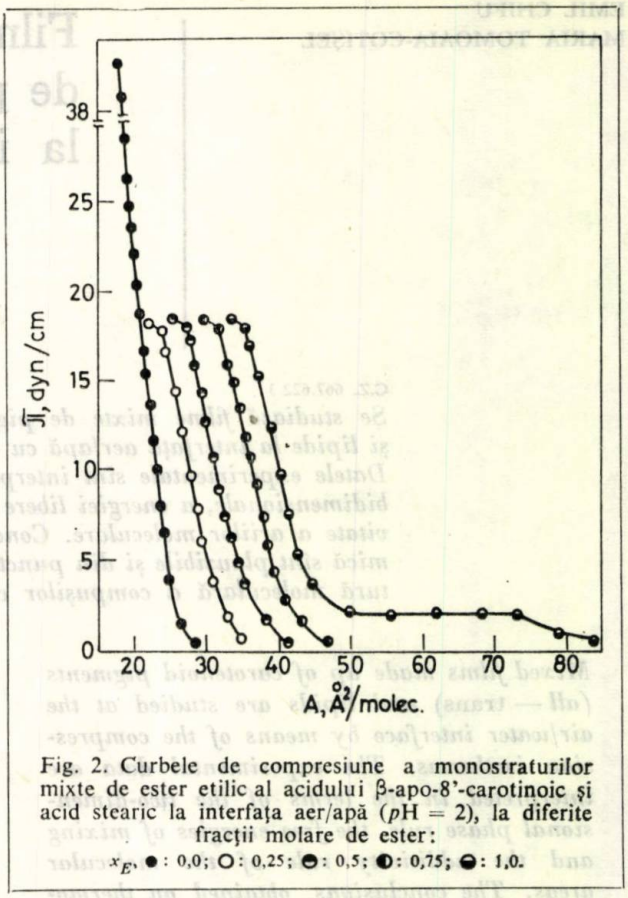


Fig. 2. Curbele de compresiune a monostraturilor mixte de ester etilic al acidului β-apo-8'-carotinoic şi acid stearic la interfaţa aer/apă (pH = 2), la diferite fracţii molare de ester:
x_E, ●: 0,0; ○: 0,25; ◒: 0,5; ◐: 0,75; ◒: 1,0.

Tabelul 1

PRESIUNILE DE COLAPS π_c ŞI MODULII DE COMPRESIBILITATE SUPERFICIALĂ C_s^{-1}, PENTRU FILMELE MONOCOMPONENTE DE PIGMENŢI CAROTINOIDICI ŞI LIPIDE

Film	π_c, dyn/cm	C_s^{-1}, dyn/cm
Cantaxantina	36	145
Esterul etilic al acidului β-apo-8'-carotinoic	18	85
Palmitatul de retinil	17	38
Acidul stearic	40	450
Colesterolul	40	650
Tripalmitina	46	360
Ovolecitina	42,5	102

În schimb, din figurile 6 şi 7, se constată că pentru amestecurile superficiale: palmitat de retinil—ovolecitină şi cantaxantină—ester, presiunile de colaps (săgeţile care indică faptul că monostratul începe să colapseze) variază continuu de la un component pur la celălalt; altfel spus, aici presiunile de colaps depind de compoziţia monostratului mixt, pe cînd în cazurile anterioare (fig. 1—5) presiunea de colaps era constantă.

2. Relaţia dintre aria moleculară medie şi fracţia molară în filme mixte

În figurile 8—10, se reprezintă ariile moleculare medii în funcţie de compoziţie, pentru sistemele: cantaxantină-ovolecitină, palmitat de retinil-ovo-

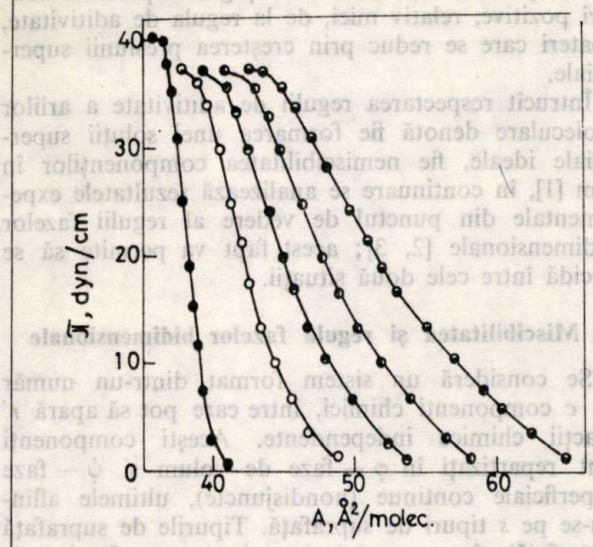


Fig. 3. Curbele presiune superficială — arie moleculară medie pentru filmele mixte de cantaxantină şi colesterol la interfaţa aer/apă, la diferite fracţii molare de cantaxantină (simbolurile din fig. 1).

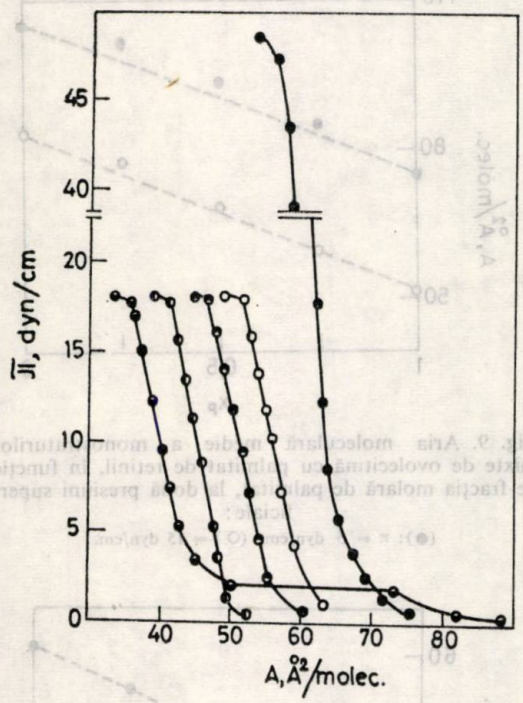


Fig. 4. Izotermele de compresiune a monostraturilor mixte de ester cu tripalmitină la interfaţa aer/apă, la diferite fracţii molare de ester (simbolurile din fig. 2).

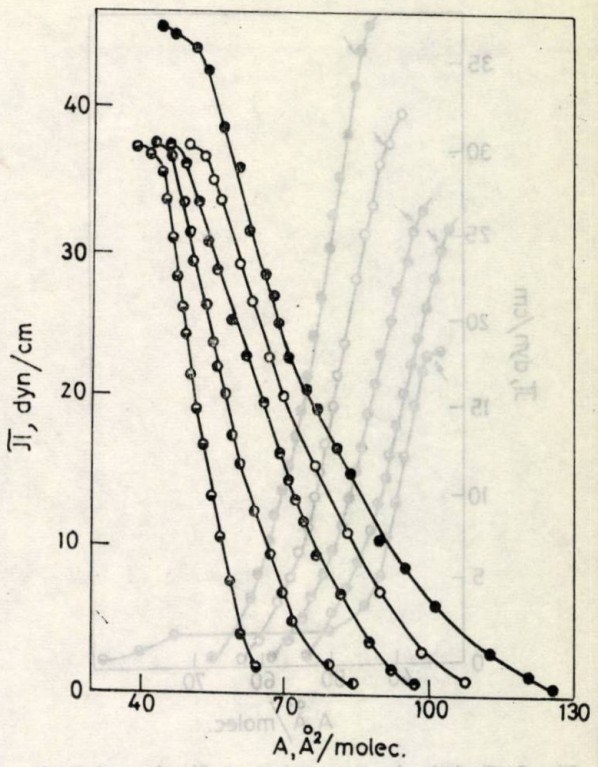


Fig. 5. Curbele presiune superficială — arie moleculară, pentru filmele mixte de ovolecitină şi cantaxantină, la diferite fracţii molare de pigment:
x_c, ●: 0,0; ○: 0.25; ◓: 0,5; ◑: 0,75; ◒: 1,0.

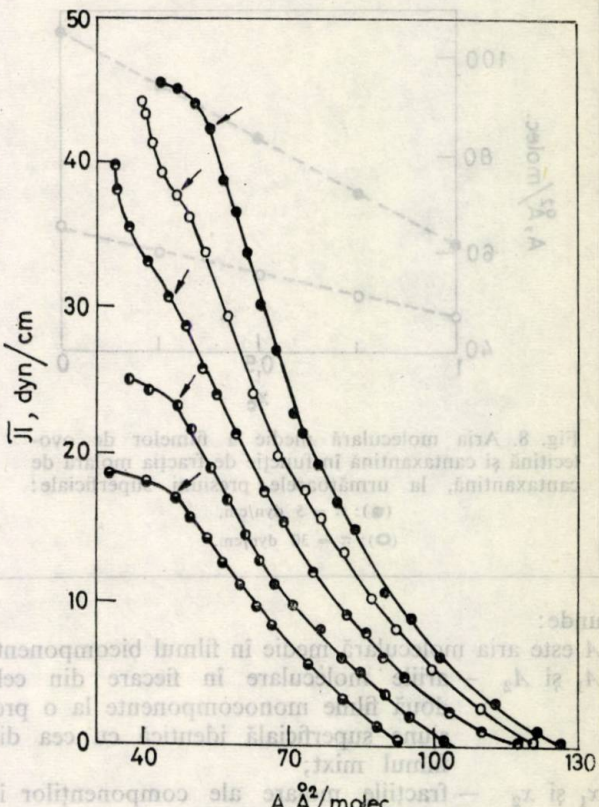


Fig. 6. Izotermele de compresiune a filmelor mixte de ovolecitină şi palmitat de retinil, la diferite fracţii molare de palmitat:
x_p, ●: 0,0; ○: 0,25; ◓0,5; ◑: 0,75; ◒: 1,0.

lecitină şi, respectiv, cantaxantină-ester, la cîteva presiuni superficiale. Ariile moleculare medii au fost obţinute prin interpolare din diagramele experimentale ($\pi - A$; fig. 5—7), la presiunile superficiale indicate. Se observă că pentru sistemele: cantaxantină—ovolecitină şi cantaxantină—ester (fig. 8 şi 10) se obţin drepte $A = A(x)$, în conformitate cu regula de aditivitate (linia punctată):

$$A = x_1 A_1 + x_2 A_2 \qquad (1)$$

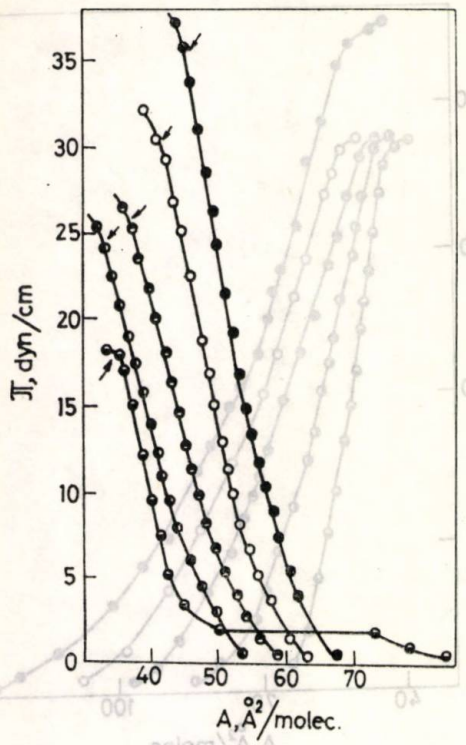


Fig. 7. Curbele de compresiune a filmelor mixte de pigmenţi carotinoidici (ester şi cantaxantină) la interfaţa aer/apă, la diferite fracţii molare de ester (simbolurile din fig. 2).

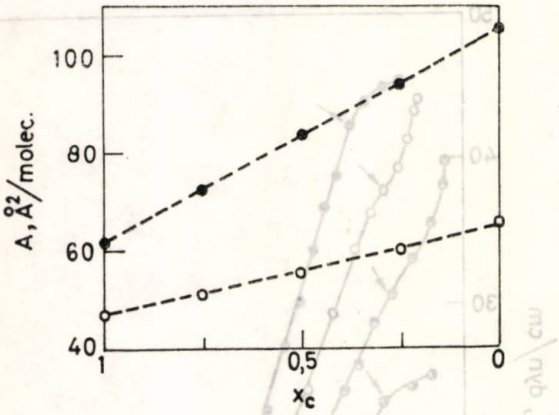


Fig. 8. Aria moleculară medie a filmelor de ovolecitină şi cantaxantină în funcţie de fracţia molară de cantaxantină, la următoarele presiuni superficiale:
(●): π = 5 dyn/cm,
(○): π = 30 dyn/cm.

unde:

A este aria moleculară medie în filmul bicomponent:

A_1 şi A_2 — ariile moleculare în fiecare din cele două filme monocomponente la o presiune superficială identică cu cea din filmul mixt;

x_1 şi x_2 — fracţiile molare ale componenţilor în amestecul superficial.

Rezultate de acelaşi tip s-au obţinut şi pentru sistemele descrise în figurile 1—4.

Din figura 9 se observă, însă, că, pentru sistemul ovolecitină—palmitat de retinil, aria moleculară medie în funcţie de fracţia molară de pigment prezintă abateri pozitive, relativ mici, de la regula de aditivitate, abateri care se reduc prin creşterea presiunii superficiale.

Întrucît respectarea regulii de aditivitate a ariilor moleculare denotă fie formarea unei soluţii superficiale ideale, fie nemiscibilitatea componenţilor în film [1], în continuare se analizează rezultatele experimentale din punctul de vedere al regulii fazelor bidimensionale [2, 3]; acest fapt va permite să se decidă între cele două situaţii.

3. Miscibilitatea şi regula fazelor bidimensionale

Se consideră un sistem format dintr-un număr de c componenţi chimici, între care pot să apară r' reacţii chimice independente. Aceşti componenţi sînt repartizaţi în φ — faze de volum şi ψ — faze superficiale continue (nondisjuncte), ultimele aflîndu-se pe s tipuri de suprafaţă. Tipurile de suprafaţă (interfaţă) sînt caracterizate prin natura fazelor de volum separate de interfaţa dată.

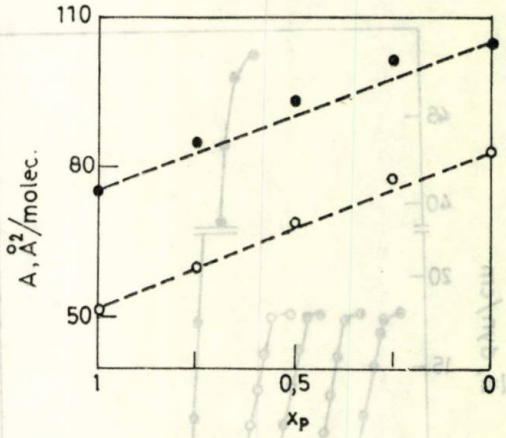


Fig. 9. Aria moleculară medie a monostraturilor mixte de ovolecitină cu palmitat de retinil, în funcţie de fracţia molară de palmitat, la două presiuni superficiale:
(●): π = 5 dyn/cm, (○) = 15 dyn/cm.

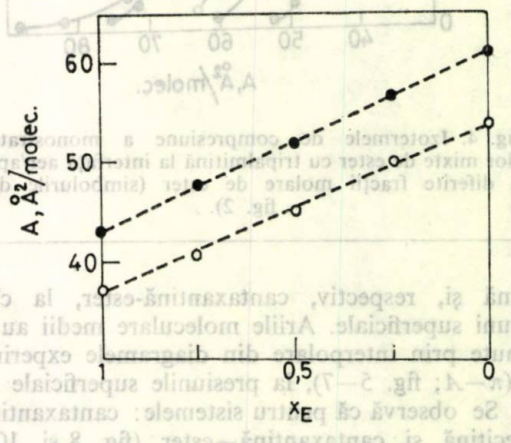


Fig. 10. Aria moleculară medie a filmelor mixte de ester şi cantaxantină în funcţie de fracţia molară de ester, la două presiuni superficiale (simbolurile din fig. 9).

Varianța sistemului w este dată de așa-numita regulă a fazelor bidimensionale, care pentru interfețe plane are forma:

$$w = 2 + (c - r') - \varphi - (\psi - s) \quad (2)$$

Expresia (2) a fost fundamentată de către D e f a y [2]. Se observă imediat că dacă fiecare tip de suprafață conține o singură fază superficială ($\psi = s$), relația (2) se transformă în binecunoscuta regulă a fazelor a lui Gibbs.

Calculînd varianța sistemului cu ajutorul ecuației (2), se poate acum decide în care dintre sistemele obținute interfața aer/apă conține o singură fază superficială, componenții fiind miscibili în monostrat, sau prezintă două faze superficiale, ca în cazul nemiscibilității [1, 19, 20].

La temperatură și presiune externă constante și în absența reacțiilor chimice ($r' = 0$), relația (2) ia forma simplă [19]:

$$w = (c - \varphi) - (\psi - s) \quad (3)$$

după cum a arătat C r i s p [3].

În cele ce urmează se va aplica regula fazelor bidimensionale la presiunea de colaps π_c a filmului mixt. În această situație monostratul se află în echilibru cu o nouă fază tridimensională, constituită din moleculele formatoare de film — faza colapsată. Această fază apare la „ruperea" monostratului la presiuni superficiale suficient de ridicate ($\geqslant \pi_c$).

Se vor lua în considerație următoarele cazuri:

a) două faze superficiale în echilibru cu faza colapsată;

b) o fază superficială în echilibru cu faza colapsată.

În ambele situații: $c = 4$ (apa, componenții 1 și 2, care formează monostratul, gazul inert-aerul); $\varphi = 3$ (apa, aerul, faza colapsată); $s = 3$ (faza colapsată/apă, faza colapsată/aer, aer/apă). Trebuie menționat că în discuții de acest tip aerul este considerat monocomponent [19, 20].

În cazul *a*), cînd componenții sînt nemiscibili în film, rezultă:

$$\psi = 4, \quad (4)$$

deoarece unul dintre tipurile de suprafață, și anume suprafața aer/apă, conține două faze superficiale (corespunzătoare fiecărui component), pe cînd celelalte două tipuri de suprafață poartă numai cîte o fază superficială. Din ecuația (2), pentru cazul $r' = 0$, se obține:

$$w = 2 \quad (5)$$

respectiv, numai temperatura T și presiunea exterioară p pot lua valori arbitrare. La temperatură și presiune constante, în conformitate cu ecuația (3), varianța sistemului este $w = 0$. Astfel, există doar o singură valoare a presiunii superficiale de colaps, compatibilă cu coexistența celor două faze superficiale în filmul mixt și, în consecință:

$$\pi_c = \text{const.} \quad (6)$$

În situația *b*), componenții fiind miscibili, suprafața aer/apă, poartă o singură fază superficială. Rezultă:

$$\psi = 3 \quad (7)$$

și din ecuația (2) se obține în mod corespunzător:

$$w = 3 \quad (8)$$

ceea ce denotă că T, p și presiunea de colaps, π_c pot fi arbitrar fixate. La $T = \text{const.}$ și $p = \text{const.}$, în conformitate cu ecuația (3), varianța sistemului este $w = 1$ și, în consecință, presiunea superficială de colaps variază cu compoziția monostratului:

$$\pi_c = \pi_c(x) \quad (9)$$

Se menționează că în literatură există puține studii în care legea fazelor superficiale este aplicată în această manieră [19, 20].

Cazul *a*) se regăsește la sistemele luate în studiu: cantaxantină—acid stearic, ester—acid stearic, cantaxantină-colesterol, ester-tripalmitină și cantaxantină-ovolecitină (figurile 1—5). Astfel, se ajunge la concluzia că în aceste sisteme componenții sînt nemiscibili în film monomolecular la interfața aer/apă.

Trebuie, însă, să se noteze, că pe baza acestui criteriu s-a determinat nemiscibilitatea la presiunea de colaps; este posibil ca la presiuni superficiale coborîte componenții să fie miscibili în monostrat, și comprimarea ulterioară să conducă la separarea de fază, înainte de colaps [1, 21].

În ceea ce privește filmele mixte cu colesterol, se menționează [21] că, în absența interacțiunilor specifice, filmele de tip lichid condensat sînt nemiscibile cu colesterolul în suprafață. Deoarece monostratul de cantaxantină prezintă caracteristicile de film lichid condensat, așa cum rezultă din valorile modulilor de compresibilitate [22] (tabelul 1), nemiscibilitatea ei cu colesterolul este plauzibilă chiar și la presiuni superficiale mai coborîte decît presiunea de colaps a filmelor mixte ($\pi_c \simeq 36$ dyn/cm).

Din figurile 6 și 7, se observă totodată, că variația continuă a presiunii de colaps cu compoziția filmului ilustrează, în acord cu regula fazelor bidimensionale [ecuațiile (3), (7)—(9)], miscibilitatea completă a ovolecitinei cu palmitatul de retinil și, de asemenea, cea a esterului cu cantaxantina. Este cazul *b*) din discuția teoretică prezentată anterior. Este plauzibil ca miscibilitatea, stabilită la presiunea de colaps, să persiste pe întregul domeniu de presiuni superficiale.

4. Presiunea de colaps a filmelor mixte

Pentru a se obține informații suplimentare cu privire la caracterul miscibilității, s-a luat în discuție variația presiunii de colaps π_c a filmelor mixte în funcție de compoziție, pentru sistemele: ovolecitină—palmitat de retinil și, respectiv, cantaxantină—ester etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic.

Relația generală care descrie dependența presiunilor de colaps de compoziție în cazul idealității este [23]:

$$x_1 \exp \frac{(\pi_c - \pi_{c1}) A_{c1}}{kT} + x_2 \exp \frac{(\pi_c - \pi_{c2}) A_{c2}}{kT} = 1 \quad (10)$$

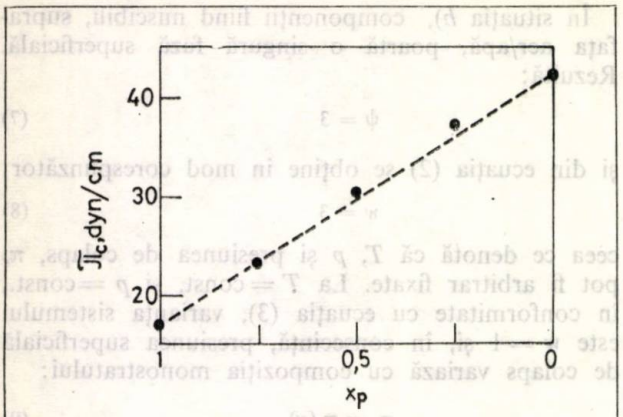


Fig. 11. Presiunea de colaps a filmelor mixte de palmitat de retinil şi ovolecitină în funcţie de fracţia molară de palmitat.

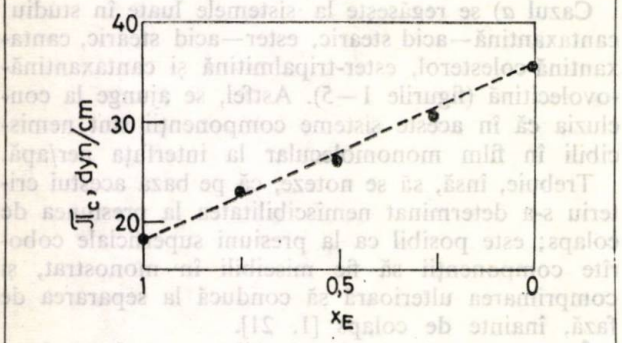


Fig. 12. Relaţia dintre presiunea de colaps şi fracţia molară de ester etilic al acidului β-apo-8'-carotinoic pentru filmele mixte de ester şi cantaxantină, la interfaţa aer/apă.

unde:

π_{c1} şi π_{c2} — sînt presiunile de colaps ale celor două filme monocomponente;

A_{c1} şi A_{c2} — ariile de colaps corespunzătoare;

k — constanta lui Boltzmann;

T — temperatura absolută.

Cînd $(\pi_c - \pi_{ci})A_{cj} \ll kT$, dezvoltarea exponenţialelor în serie duce la:

$$\pi_c = x_1 \pi_{c1} + x_2 \pi_{c2} \qquad (11)$$

Rezultatele experimentale înscrise în figurile 11 şi 12 indică un comportament de soluţie ideală bidimensională [conform ecuaţiei (11)] pentru ambele sisteme la care legea fazelor a prescris miscibilitatea. Totuşi, pe cînd la sistemul cantaxantină — ester aditivitatea ariilor moleculare pledează în acelaşi sens (fig. 10), amestecul palmitat de retinil—ovolecitină prezintă abateri de la această regulă (fig. 9).

5. Energia liberă de amestecare în film

Pentru a decide asupra comportamentului filmelor mixte de ovolecitină—palmitat de retinil s-a utilizat în continuare metoda de evaluare a energiei libere de amestecare la interfaţa aer/apă, propusă de Goodrich [1, 4].

Energia liberă molară Gibbs de amestecare ΔG_M, la presiunea superficială π, a fost evaluată cu ajutorul ecuaţiei:

$$\Delta G_M = \int_0^{\pi} (A - x_1 A_1 - x_2 A_2) d\pi + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \qquad (12)$$

Mărimile ce intervin în relaţia (12) au semnificaţia cunoscută, cu precizarea că ariile sînt de această dată mărimi molare. Drept limită superioară de integrare s-a luat o presiune superficială $\pi(\pi \cong 17$ dyn/cm) mai coborîtă decît cea corespunzătoare colapsului filmelor (fig. 6 şi tabelul 1).

Din ecuaţia (12) se constată că energia liberă de exces a amestecării se determină direct din izotermele de compresiune ale monostraturilor pure şi mixte. Toate integralele au fost separat estimate, prin interpolare grafică din curbele de compresiune corespunzătoare (fig. 6).

Figura 13 ilustrează faptul că valorile energiilor libere de amestecare în suprafaţă se situează în apropierea idealităţii — linia punctată — descrisă de termenul al doilea din ecuaţia (12); primul termen, de exces al amestecării, este practic nul. Aceasta pledează pentru faptul că ovolecitina formează cu palmitatul de retinil o soluţie superficială cvasiideală. Rezultatele sînt în acord cu cele anterioare, obţinute prin aplicarea regulii fazelor bidimensionale şi a variaţiei presiunilor de colaps cu compoziţia (fig. 11).

Este de notat că energia liberă de amestecare ideală contribuie la stabilitatea filmului mixt chiar în absenţa interacţiunilor specifice dintre componenţi [1, 4].

În ceea ce priveşte natura abaterilor de la regula de aditivitate a ariilor moleculare (respectiv, uşoara expandare a filmului de ovolecitină în prezenţa palmitatului de retinil) observate la $\pi = 5$ dyn/cm (fig. 9), ele reflectă, probabil, o schimbare în orientarea sau interdigitarea componenţilor din film [6].

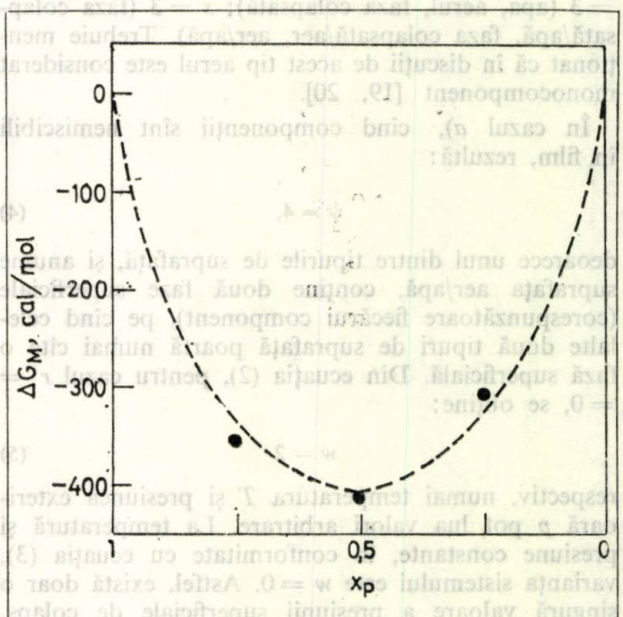


Fig. 13. Energia liberă de amestecare (ΔG_M) la interfaţa aer/apă pentru filmele mixte de ovolecitină şi palmitat de retinil în funcţie de compoziţie.

6. Concluzii

Au fost studiate filme mixte bicomponente de pigmenţi carotinoidici şi lipide la interfaţa aer/apă, prin intermediul izotermelor de compresiune determinate experimental la diverse compoziţii.

Datele au fost analizate cu ajutorul regulii de aditivitate a ariilor moleculare, a legii fazelor bidimensionale — care s-a aplicat la presiunea de colaps a filmelor — şi a energiei libere de amestecare.

Se constată nemiscibilitatea pigmenţilor carotinoidici (cantaxantină, ester etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic) cu lipidele simple (acid stearic, colesterol sau tripalmitină).

În ceea ce priveşte ovolecitina, ea este miscibilă cu palmitatul de retinil, formînd o soluţie cvasiideală, dar este nemiscibilă cu cantaxantina.

Dacă ambii componenţi din film sînt de tip carotinoidic: cantaxantina şi esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic, se obţine o soluţie superficială ideală.

Interpretarea miscibilităţii în monostrat este o problemă complexă, care nu este complet elucidată pînă în prezent [24—28].

Autorii consideră că gradul de miscibilitate în monostrat trebuie privit, în primul rînd, din punctul de vedere al structurii moleculare a componenţilor, respectiv al forţelor de interacţiune.

Astfel, faptul că doi pigmenţi carotinoidici, cum sînt cantaxantina şi esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic, cu structuri moleculare similare, formează o soluţie superficială ideală, este plauzibil şi în perfect acord cu datele experimentale, obţinute. În sensul menţionat, forţele intermoleculare care se manifestă între moleculele unuia dintre componenţi sînt practic identice cu cele care apar la interacţiunea dintre moleculele celor doi componenţi.

Pentru sistemul palmitat de retinil-ovolecitină, miscibilitatea cvasiideală se poate explica luînd în consideraţie, în primul rînd, o anumită similitudine de structură, respectiv existenţa a cîte două lanţuri de hidrocarbură grefate pe gruparea polară, unul dintre lanţuri fiind de o natură apropiată la cei doi componenţi ai filmului.

În cazul sistemului mixt ovolecitină—cantaxantină, diferenţa de structură moleculară este apreciabilă (două lanţuri de hidrocarbură, respectiv unul singur) şi — în lipsa unor interacţiuni specifice — apare nemiscibilitatea.

Pigmenţii: cantaxantina şi esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic nu sînt miscibili cu componenţii lipidici: acidul stearic sau colesterolul, respectiv acidul stearic sau tripalmitina, de asemenea, datorită diferenţelor notabile de structură a moleculelor.

Importanţa cercetării filmelor mixte ale unor componenţi de interes biologic — cum sînt pigmenţii carotinoidici şi lipidele — constă în faptul că în asemenea sisteme se modelează simplificat membrana biologică. Sistemele studiate prezintă, totodată, avantajul de a putea fi abordate cantitativ din punct de vedere fizico-chimic.

Bibliografie

1. GAINES, G. L. Jr., Insoluble Monolayers at Liquid — Gas Interfaces Interscience, New York, 1966.
2. DEFAY, R., PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A. şi EVERETT, D. H. Surface Tension and Adsorption, Longmans, Green, London, 1966, p. 77.
3. CRISP, D. J., Surface Chemistry Suppl. Research, London, 1949, p. 23.
4. GOODRICH, F. C., Proceedings Second International Congress Surface Activity, 1, Butterworths, London, 1957, p. 85.
5. ROELS, O. A. şi SHAH, D. O., J. Colloid Interface Sci., **29**, 1969, p. 279.
6. YCKOWSKI, N. şi BRODY, S. S., Z. Naturforsch., **29**, C, 1974, p. 327.
7. CHIFU, E. şi TOMOAIA-COTIŞEL, M., Rev. Roumaine Chim., **24**, nr. 7 1979, p. 979.
8. CHIFU, E., TOMOAIA-COTIŞEL, M. şi ANDREI, Z., Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **24**, nr. 2, 1979, p. 63.
9. TOMOAIA-COTIŞEL, M. şi CHIFU, E., Gazz. Chim. Ital., **109**, 1979, p. 371.
10. CHIFU, E., TOMOAIA-COTIŞEL, M., şi IOANETTE, A., Gazz. Chim. Ital., **109**, 1979, p. 397.
11. TOMOAIA-COTIŞEL, M., Studiul unor filme de pigmenţi naturali şi lecitine, Teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1979.
12. ISLER, O, Carotenoids, Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart, 1971.
13. METZLER, D. E., Biochemistry: The Chemical Reactions of Living Cells, Acad. Press, New York, 1977.
14. TOMOAIA-COTIŞEL, M. şi CHIFU, E., Rev. Chim., **32**, nr. 11, 1981, p. 1063.
15. MATSUBARA, A., MATUURA, R. şi KIMIZUKA, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1965, p. 369; GODDARD, E. D., KAO, O. şi KUNG, H. C., J. Colloid Interface Sci., **24**, 1967, p. 297; RIES, H. E., Jr. şi SWIFT, H., J. Colloid Interface Sci., **64**, 1978, p. 111.
16. SZABO, G., Nature, **252**, 1974, p. 47; RIES, H. E. Jr., MATSUMOTO, M., UYEDA, N. şi SUITO, E., J. Colloid Interface Sci., **57**, 1976, p. 396
17. CADENHEAD, D. A., Inds. Eng. Chem., **61**, 1969, p. 22.
18. HENDRIKX, Y., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., **70**, 1973, p. 1727.
19. PHILLIPS, M, C. şi JOOS, P., Kolloid — Z. Z. Polym., **238**, 1970 p. 499.
20. NAKAGAKI, M. şi FUNASAKI, N., Bull. Chem. Soc., Japan., **47**, 1974, p. 2094.
21. TAJIMA, K. şi GERSHFELD, N. L., Advan. Chem. Ser., (Monolayers), **144**, 1975 p. 165.
22. DAVIES, J. T. şi RIDEAL, E. K., Interfacial Phenomena, Acad. Press, New York, 1963, p. 165.
23. JOOS, P., Bull. Soc. Chim. Belges, **78**, 1969, p. 207; **80**, 1971, p. 277.
24. VILALLONGA, F., ALTSCHUL, R. şi FERNÁNDEZ, M. S., Biochim. Biophys. Acta, **135**, 1967, p. 557.
25. SHAH, D. O., J. Colloid Interface Sci., **37**, 1971, p. 744.
26. GHOSH, D. şi TINOCO, J., Biochim. Biophys. Acta, **266**, 1972, p. 41.
27. DEMEL, R. A., BRUCKDORFER, K. R. şi van DEENEN, L. L. M., Biochim. Biophys. Acta, **255**, 1972, p. 311.
28. CADENHEAD, D. A., KELLNER, B. M. J. şi PHILLIPS, M. C., J. Colloid Interface Sci., **57**, 1976, p. 224.

Intrat în redacţie: 14, VIII. 1980.

Sesiunea: „Reticularea: materiale, metode, utilizări"
Londra, 27—29 octombrie 1982

Această sesiune va oferi pentru prima dată o amplă informare asupra reacţiilor de reticulare la plastomeri şi elastomeri.

Lucrările se vor desfăşura în cadrul următoarelor secţiuni:

Plastomeri; Materiale termoreactive; Elastomeri; Cauciuc termoplastic; Structuri reticulate întrepătrunse şi noi polimeri.

În centrul atenţiei se vor situa următoarele subiecte:

Metode fizice şi chimice de reticulare.

Interdependenţa dintre structura reticulată şi proprietăţile fizice.

Interacţiunea cu materialele de umplere şi pigmenţii.

Metode fizice şi chimice de analiză.

Metode şi maşini de fabricare.

Noi utilizări ale polimerilor.

Informaţii suplimentare se pot obţine de la:

Mr. J. Cooper
23 The Mall Swindon SN 1 4J A ENGLAND

EUGENIA GEORGESCU
FLORICA ZĂLARU
SERGIU POPOIU
GHEORGHE ȘERBAN
DUMITRU GOIDEA
PETRU SPACU
CONSTANȚA GHEORGHIU

Valorificarea complexă a componenților catalizatorului uzat de tip $Pt/SiO_2—Al_2O_3$, utilizat la izomerizarea *m*-xilenului

C.Z. 66.097.38 :66.095.2

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor privind prelucrarea catalizatorului uzat de izomerizare a m-xilenului de tip $Pt/SiO_2—Al_2O_3$. Prin aplicarea unui procedeu de tratare acidă a catalizatorului uzat, aluminiul se aduce în soluție, separîndu-se un concentrat constituit din platină și silice. După trecerea platinei în soluție se separă silicea, ale cărei caracteristici sînt favorabile pentru utilizarea ei în diverse domenii. De asemenea, soluția mumă conținînd aluminiul este tratată pentru multiple posibilități de valorificare. Se mai discută randamentul de recuperare a platinei și calitatea acesteia.

The present paper shows the results achieved concerning the recovery of the components in a spent $Pt/SiO_2—Al_2O_3$ catalyst used for m-xylene isomerization. The aluminium is brought in solution using the acid treatment applied to the spent catalyst, thus separating a concentrate consisting of platinum and silica. After platinum disolution, silica is separated in concentrations indicated for its use in different fields. At the same time, the mother liquor containing aluminium is treated due to its wide range of uses. There are also discussed the yields for platinum recovery and its quality.

В статье изложены результаты исследований по обработке отработанного катализатора типа $Pt/SiO_2—Al_2O_3$ для изомеризации м-кислола. Кислотной обработкой этого катализатора алюминий переводится в раствор с выделением концентрата, содержащего платину и кремнезем. После перевода платины в раствор выделяют кремнезем который по своим характеристикам может быть использован в разных целях. Кроме того, маточный раствор, содержащий алюминий подвергают обработке для всевозможной утилизации. Обсуждаются, также, выходы, получаемые при рекуперации платины и ее качество.

În procesul de izomerizare a *m*-xilenului se utilizează catalizatori cu aciditate ridicată, de tipul metal nobil pe suport. Mai frecvent se folosesc catalizatori de platină pe suport de silice-alumină. Pentru realizarea acidității dorite, ponderea silicei în suport este importantă.

Evident, după folosirea îndelungată a acestor catalizatori în proces, se constată diminuarea ireversibilă a activității. Cînd se ajunge în acest stadiu, catalizatorul uzat este dirijat pentru recuperarea platinei.

Pentru recuperarea platinei din catalizatorii uzați nu există un material documentar prea bogat. Procedeele cunoscute în literatura de specialitate pentru recuperarea metalelor nobile din catalizatorii uzați, în principiu, sînt orientate în două direcții:

— insolubilizarea prealabilă a suportului și aducerea metalului nobil în soluție, cu prelucrarea ulterioară a acesteia [1—3] și solubilizarea suportului, cu păstrarea metalului nobil în formă metalică [4—7].

Cei mai mulți autori au preferat atacul catalizatorului pe cale acidă.

Lucrările publicate pînă în prezent se referă aproape în exclusivitate la catalizatorii suportați pe alumină. În cazul prezenței silicei, se menționează aplicarea căii alcaline, atunci cînd proporția de silice este sub 4% [8—12]. Este, de asemenea, discutată, ca mai fezabilă, recuperarea platinei din catalizatorii suportați numai pe SiO_2 [7]. În literatura de specialitate nu există date referitoare la proporții ridicate de SiO_2, în amestec cu alumina.

Dacă în domeniul recuperării platinei există totuși o serie de publicații, în domeniul purificării acesteia, literatura este foarte săracă. Ca posibilități de purificare se cunosc: reducerea platinei din soluții și separarea acesteia [10, 13—20], reținerea anionului hexacloroplatinat $[PtCl_6]^{2-}$ pe rășini schimbătoare [1; 21; 22], formarea de compuși ușor degradabili (prin tratare cu CO sau solvenți cetonici [2; 23] și separarea platinei prin precipitarea hexacloroplatinaților [15; 16; 24—29]). Unele din aceste metode

Ing. EUGENIA GEORGESCU, ing. SERGIU POPOIU, ing. GHEORGHE ȘERBAN, dr. ing. DUMITRU GOIDEA, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.
Prof. dr. chim. PETRU SPACU, dr. chim. FLORICA ZĂLARU și prof. dr. chim. CONSTANȚA GHEORGHIU Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.

sînt folosite, în special, în chimia analitică, pentru dozarea gravimetrică a platinei.

Cum în cazul catalizatorilor de izomerizare conținutul de silice este ridicat, ~40%, cercetările au luat în considerație în exclusivitate calea acidă. S-a investigat atît posibilitatea insolubilizării suportului și aducerea platinei în soluție, cît și aceea de solubilizare parțială a suportului și de menținere a platinei în formă metalică.

Pentru recuperarea platinei, catalizatorul uzat și eliberat de urmele de cocs este dezagregat cu acid sulfuric [30]. Alumina este trecută în soluție ca sulfat de aluminiu, iar platina metalică este separată împreună cu silicea și o mică proporție de α-Al_2O_3, care s-a format în decursul exploatării industriale a catalizatorului. Pentru a se evita solubilizarea platinei ca hidroxosulfat de platină $H_2[Pt(OH)_2(SO_4)_2]$, în faza de dezagregare se prevede și o etapă de reducere completă a platinei.

Astfel procedînd, din dezagregarea catalizatorului uzat rezultă: un concentrat de platină și silice și o soluție sulfurică de sulfat de aluminiu.

Apele de spălare a concentratului de platină sînt recirculate în procesul de dezagregare — pentru diluție — evitîndu-se astfel micile pierderi de $Al_2(SO_4)_3$ și H_2SO_4 și, în același timp, evacuarea de ape reziduale din proces.

Din concentrat, platina este trecută în H_2PtCl_6, iar silicea este separată, spălată, uscată și calcinată; astfel obținută, ea constituie unul dintre produsele finite.

În concluzie, din procesul de recuperare a platinei din catalizatorii de tip $Pt/Al_2O_3—SiO_2$, rezultă ca produs principal acidul hexacloroplatinic brut, iar ca produse secundare, soluția sulfurică de sulfat de aluminiu și silicea.

Cele trei produse obtenabile, vor fi examinate pe rînd.

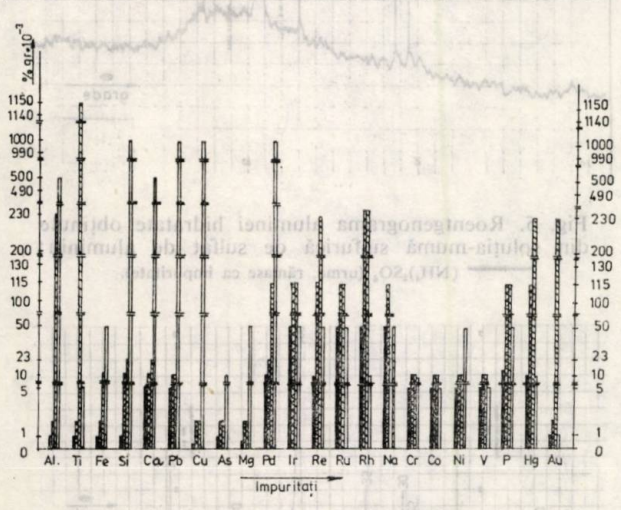


Fig. 1. Conținutul de impurități al platinei recuperate, comparativ cu cel al hexacloroplatinatului de amoniu Johnson Mattey, spectral pur:
— Hexacloroplatinatul Johnson Mattey
— platina recuperată ca $(NH_4)_2/PtCl_6/$
— platina recuperată a $(NH_4)_2/PtCl_6/$
— platina recuperată prin reducere.

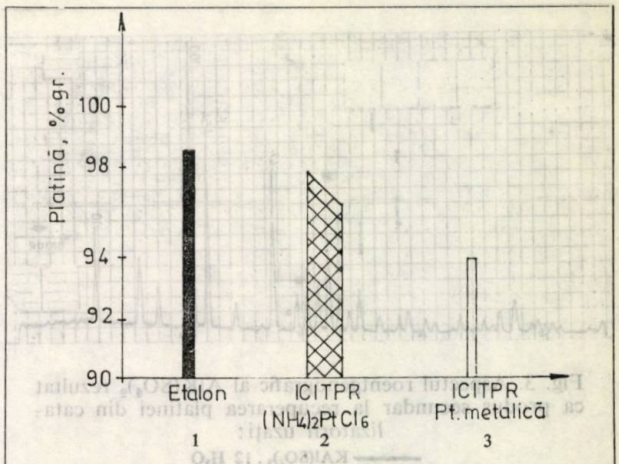


Fig. 2. Puritatea platinei recuperate în comparație cu cea a hexacloroplatinatului de amoniu Johnson Mattey, spectral pur:
1 — hexacloroplatinatul Johnson Mattey;
2 — platina recuperată ca $(NH_4)_2/PtCl_6/$
3 — platina recuperată prin reducere

Acidul hexacloroplatinic brut este prelucrat pentru purificarea platinei. Pentru purificare, s-au luat în considerație trei metode [31]: reducerea platinei din soluție, purificarea acesteia prin schimb ionic și precipitarea hexacloroplatinatului de amoniu. Alegerea condițiilor optime în faza de precipitare a hexacloroplatinatului permite obținerea unui înalt nivel de puritate, pentru platina recuperată. Randamentul de precipitare este $\geqslant$97%.

Reducerea platinei din soluție permite o recuperare avansată a acesteia, la un nivel de puritate satisfăcător.

Metoda de purificare prin schimb ionic folosită de autori, respectiv trecerea peste o rășină cationică, s-a situat la nivel inferior.

Pentru obținerea unui randament înalt de platină și cu puritate avansată, s-au cuplat cele două metode: precipitarea hexacloroplatinatului și reducerea platinei din soluția rezultată după separarea acestuia.

În condițiile aplicării acestei tehnologii laborioase, randamentul de recuperare a platinei, după purificarea avansată a acesteia, se situează la $\geqslant$96%.

În figura 1 este prezentat nivelul de puritate realizat de noi — pentru principalele impurități — în comparație cu nivelul de puritate al hexacloroplatinatului de amoniu Johnson Matty, spectral pur. Figura 2 arată contribuția sumei impurităților asupra purității platinei.

Soluția sulfurică de sulfat de aluminiu a fost prelucrată în diverse moduri, astfel încît să se poată obține produse în funcție de cerințele economice.

În cazul în care în faza de dezagregare a catalizatorului uzat se folosesc acid sulfuric p.a. și apă demineralizată, produsele obținute sînt de calitate p.a., după cum urmează:

a. Neutralizarea cu KOH a acidului sulfuric liber din soluția-mumă, cu obținerea $AlK(SO_4)_2$. Raportul $Al_2(SO_4)_3/H_2SO_4$ fiind mai mic decît cel necesar stoichiometric pentru formarea alaunului de potasiu, este necesară o completare cu $Al_2(SO_4)_3$. În cercetările efectuate, completarea s-a făcut chiar cu

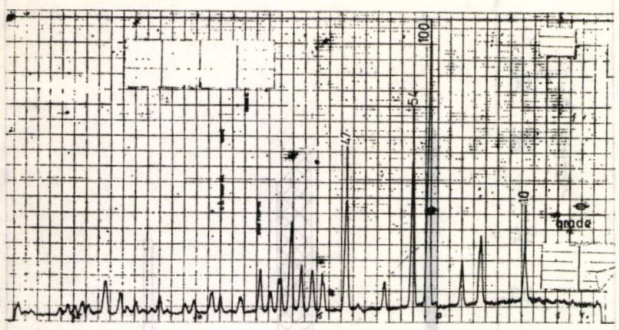


Fig. 3. Aspectul roentgenografic al $AlK(SO_4)_2$ rezultat ca produs secundar la recuperarea platinei din catalizatorii uzaţi:
——— $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$

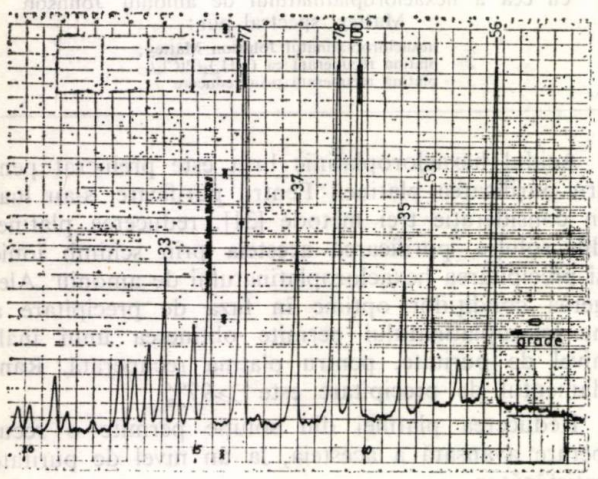


Fig. 4. Aspectul roentgenografic al $AlNH_4(SO_4)_2$ rezultat ca produs secundar:
——— $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$

sulfat tehnic, evident, filtrat în prealabil. Din soluţia de alaun rezultată, s-a obţinut alaunul de potasiu cristalizat, care la examinarea roentgenografică a prezentat intensităţi în conformitate cu prevederile ASTM. Roentgenograma obţinută este dată în figura 3. La compararea a două soluţii obţinute cu cristale de alaun preparat de autori şi de alaun Schering p.a., s-a obţinut aceeaşi valoare a *p*H: 3,5.

După cum se cunoaşte, alaunul de potasiu are multiple posibilităţi de utilizare: în industria textilă, în industria hîrtiei, în tăbăcărie, la purificarea apelor potabile, ca antidot în intoxicaţiile cu plumb, ca astringent şi ca reactiv chimic.

b. Neutralizarea cu NH_4OH a acidului sulfuric liber, cu obţinerea $AlNH_4(SO_4)_2$. În mod cu totul similar ca în cazul precedent, s-a obţinut $AlNH_4(SO_4)_2$. Figura 4 prezintă roentgenograma $AlNH_4(SO_4)_2$ cristalizat cu 12 H_2O, care corespunde întocmai prevederilor ASTM. La analiza chimică a soluţiei de alaun, s-au obţinut 11,48% Al şi 88,52% SO_4^{2-}, faţă de 11,38% Al şi 81% SO_4^{2-}, corespunzător stoichiometric.

Alaunul de amoniu este, de asemenea, întrebuinţat în industria hîrtiei şi în tăbăcărie, în industria pigmenţilor şi ca reactiv chimic.

c. Neutralizarea cu $Al(OH)_2$ a acidului sulfuric liber, cu obţinerea $Al_2(SO_4)_3$. Pentru aceasta au fost investigate două posibilităţi: tratarea soluţiei-mumă cu *psbö* proaspăt, preparat prin oricare dintre mijloacele cunoscute, şi prelucrarea unei cote-parte din soluţia-mumă pentru obţinerea de $Al(OH)_3$, care, după spălare, a fost folosit pentru neutralizarea celeilalte cote din soluţia-mumă. Figura 5 prezintă roentgenograma aluminei proaspăt preparate şi uscate, obţinută din soluţia-mumă sulfurică. Timpii de realizare a celei de-a doua căi sînt favorabili, încît procedeul de obţinere a sulfatului de aluminiu neutru apare foarte rentabil.

Examinat roentgenografic, sulfatul de aluminiu a corespuns întocmai prevederilor ASTM (fig. 6).

Analiza chimică a soluţiei de sulfat de aluminiu obţinută a arătat 14,25% aluminiu şi 85,74% SO_4^{2-}, faţă de 15,78% Al şi 84,17% SO_4^{2-}, corespunzător stoichiometric.

Sulfatul de aluminiu are, de asemenea, utilizare în industria hîrtiei, la tratarea apelor potabile, în industria coloranţilor, ca reactiv chimic sau ca materie primă pentru prepararea aluminei-suport pentru catalizatori etc.

d. La transformarea unei părţi din soluţia-mumă în alumină, se obţine o soluţie de sulfat de amoniu, din care a rezultat sulfatul de amoniu cristalizat, prezentat în figura 7. Sulfatul de amoniu se foloseşte pe scară largă în agricultură, sau ca reactiv cînd este de puritate pentru analiză.

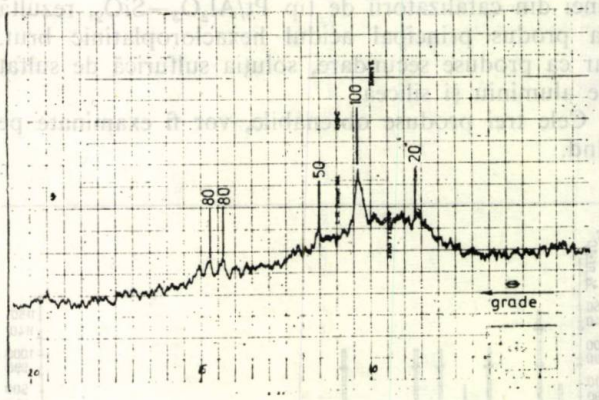


Fig. 5. Roentgenograma aluminei hidratate obţinute din soluţia-mumă sulfurică de sulfat de aluminiu:
——— $(NH_4)_2SO_4$ (urme, rămase ca impuritate).

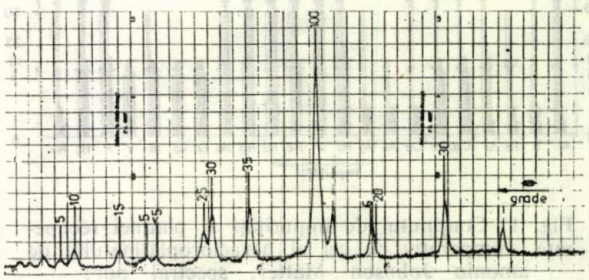


Fig. 6. Aspectul roentgenografic al $Al_2(SO_4)_3$ cristalizat obţinut din soluţia-mumă sulfurică:
═══ $Al_2(SO_4)_3$; ---- $HN_4AL(SO_4)_2$ (urme, rămase ca impuritate)

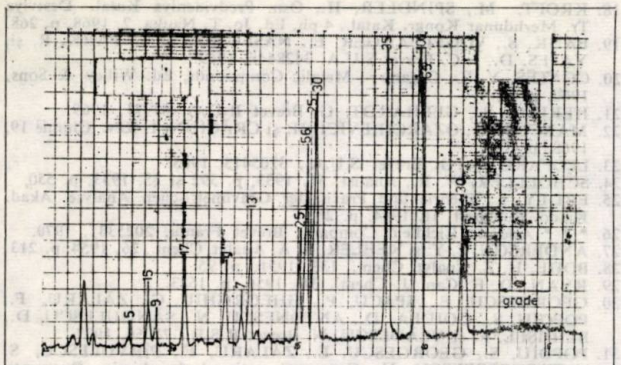


Fig. 7. Roentgenograma $(NH_4)_2SO_4$ cristalizat, rezultat prin valorificarea complexă a soluției-mumă sulfurice de sulfat de Al:
——— $(NH_4)_2SO_4$

Tabelul 1

ANALIZA ECONOMICĂ PENTRU PRODUSELE OBȚINUTE LA PRELUCRAREA SOLUȚIEI-MUMĂ SULFURICE DE SULFAT DE ALUMINIU

Nr. crt.	Valori	Produse		
		A	B	C
		$Al_2(SO_4)_3$	$AlK(SO_4)_2$	$AlNH_4(SO_4)_2$
1	Valoare produse obținute/ 1000 lei cost produse consumate, lei	6 397	1 819	1798
2	Valoare produse consumate	1,00	8,21	3,73

Tabelul 2

CARACTERISTICI ALE SILICEI REZIDUU DE LA RECUPERAREA PLATINEI DIN CATALIZATORII UZAȚI ($Pt/Al_2O_3—SiO_2$)

Caracteristici chimice		Caracteristici fizico-texturale			Distribuție granulometrică	
compoziție chimică	% gr	caracteristici		valori		
SiO_2	95,14	greutate volumetrică, g/cm³		0,70	domeniu, μ	% gr
Al	3,24	suprafață specifică, m²/g		270		
Ca	0,14	volum pori, cm³/g		0,35	sub 2,5	40,1
SO_4^{2-}	<0,1				2,5—5	29,0
Pt	$1,9 \cdot 10^{-3}$	distribuție pori, %	domeniu, Å		5—10	16,2
Cu	$< 8 \cdot 10^{-5}$				10—20	7,9
Pb	nedecelabil				20—40	3,8
Mg	$1,5 \cdot 10^{-3}$				40—60	2,3
Ti	$4 \cdot 10^{-3}$		0—25	31,85	60—80	0,6
V	$8 \cdot 10^{-4}$		25—50	59,52	80—100	0,1
Ni	$8 \cdot 10^{-4}$		50—100	4,64		
Mn	nedecelabil		100—300	3,99		
Na	$5 \cdot 10^{-3}$		>300	0		
Fe	$3 \cdot 10^{-2}$					

În cazul în care la dezagregarea catalizatorilor uzați, precum și la prelucrarea ulterioară a soluției-mumă, se folosesc materii prime din producția tehnică curentă și apă potabilă, produsele menționate se obțin în mod corespunzător, dar de calitatea cea mai bună prevăzută de STAS pentru produsele tehnice respective. Evident, utilizările pentru fiecare dintre produse sînt în conformitate cu calitățile obtenabile.

La analiza rentabilității variantelor de prelucrare enumerate, în alternativa obținerii unor produse tehnice curente, a rezultat ca mai rentabilă prelucrarea soluției-mumă pentru obținerea de sulfat de aluminiu (tabelul 1).

Din tabelul 1, se constată că pentru 1000 lei investiți, în cazul sulfatului de aluminiu, se obțin 6397 lei, în timp ce, în cazul celorlalte, valorile sînt cu mult mai mici. Evident, pentru cazul *A*, s-a luat în considerație și valoarea sulfatului de amoniu obținut. Pentru a doua valoare prezentată, se consideră valoarea produselor consumate în cazul *A* egală cu unitatea și, față de aceasta, se calculează de cîte ori sînt mai mari valorile produselor consumate, în cazurile *B* și *C*.

Al treilea produs rezultat din dezagregarea catalizatorilor uzați de tipul $Pt/Al_2O_3—SiO_2$ este silicea. Condițiile de prelucrare aplicate în proces conduc la o silice fină, de puritate avansată. În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile silicei-reziduu.

Caracteristicile arătate fac posibilă folosirea acestei silice în diverse domenii:

— în industria hîrtiei, la prepararea cleiului;

— în industria chimică: antiblocant pentru polietilenă, antiblocant pentru catalizatorul de cărbune folosit la sinteza clorurii de ceanuril etc.

— în industria sticlei: pentru sticlă obișnuită, eventual sticle optice sau cristaluri etc.

Unele dintre domeniile enumerate au fost deja investigate: sînt rezultate promițătoare la prepararea cleiului pentru hîrtie, la antiblocarea catalizatorului pentru clorura de cianuril și sînt în curs testele pentru folosirea ei în celelalte domenii. Utilizarea cea mai puțin rentabilă ar fi la prepararea sticlei obișnuite, urmînd a fi evaluată la prețul celor mai curate nisipuri.

Din cele prezentate, rezultă posibilitatea valorificării integrale și în mod rentabil a tuturor produselor rezultate din procesul de recuperare a platinei

Bibliografie

1. HAGIN, J. Brevet britanic, 1153717, 1969.
2. WILSON, H. W. Brevet S.U.A., 3576620, 1971.
3. KÖGLER, H. Brevet R.D.G., 23017, 1962.
4. AMAREAN, A. P, BAZILEVSKII, V. M. şi DROZDOVSKII, E. E., Brevet U.R.S.S., 178991, 1966.
5. JOHNSON, J. Y. & G. W. Brevet britanic 897150, 1962.
6. MARCUS, D. şi OZARCHIEVICI, H. Brevet R.S.R. 52624, 1972.
7. BERTOLACINI, R. J. Brevet S.U.A., 3169056, 1965.
8. SCHMIDT, W, Brevet britanic, 1263360, 1972.
9. BEDE, J. Brevet Belgia, 653225, 1965.
10. BLUME, H., KURPJUN, C. şi NAUDORF, W. Chem. Tehn. **16**, nr. 7, 1964, p. 392.
11. SANDER, H, MANFRED, N., BOCH, H. şi NAUNDORF, W. Brevet R.D.G., 20091, 1960.
12. MARCUS, D. şi OZARCHIEVICI, H. Brevet R.S.R., 53460 1972.
13. KOLTHOFF, I. M. şi ELVING, J. P., Treatise on Analytical Chemistry, Ed. Insterscience, Publ. N-Y. London, 8, 1963, p. 387.
14. GINSBURG, S. I., EZERSKAYA, N. A. şi PROKOFIEVA, I. V. Nauka Moscow, U.R.S.S., 1972, p. 40.
15. BEAMISH, F. E., The Analytical Chemistry of Noble Metals, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 297 şi p. 308.
16. FURMAN, H. Standard Methods of Chemical Analysis, Ed. Van Nordstand. Princeton, New Jersey, 1962, p. 870 şi p. 874.
17. BLACHMORE, A. P., MARKS, A. M., şi BEANISH, F. G., Anal. Chem., 24, nr. 11, 1952, p. 1815.
18. KROFT, M., SPINDLER, H., Osn. Predvideniya Katal. Destviya Tr. Mezhdunar Kongr. Katal., 4-ph, Ed. Jo. T. Nauka, 2, 1968, p. 268.
19. BANK, S., VOGELFANGER, E., NASLUND, A. L., PARK, R. şi, YATES, D., J. C. Brevet S.U.A. 3428448, 1969.
20. COATES, Y. E., Organo — Metalic Compounds, Ed. Willey & Sons, 1960, p. 32.
21. HERING, R., GEBHARDT, G. Brevet R.D.G. 67971, 1969.
22. MARCUS, D., OZARCHIEVICI, H. şi CRĂCIUN, I. Rev. Chimie 19, 1968, p. 510.
23. LEOPARD, J. G. Brevet S.U.A., 3205413, 1965.
24. SCHOELLER, W. R., Analist, **51**, 1933, p. 392 şi 55, 1933, p. 550.
25. ERDEY, L. Theorie und Praxis der Gravimetrischen Analyse Akad. Kiado, Budapest, II, 1964, p. 263.
26. * * * Atlantic Richfield Company, Brevet Franţa, 2025331, 1970.
27. ANDERSON, C. Y. şi KEELER, R. A. Analyt. Chem., 26, 1954, p. 213.
28. BODE, H. Z. Analyt. Chem., **133**, 1951., p. 95.
29. RYAN, D. E. Can. J. Chem., **34**, 1956, p. 1683.
30. GEORGESCU, E., SPACU, P., GHEORGHIU, C., ZĂLARU, F., POPOIU, S., GOIDEA, D., ANTONESCU, N., SĂNDULESCU, D., BLIDIŞEL, F. şi VLĂDESCU, N. Brevet R.S.R., 71056, 1977.
31. POPOIU, S., GEORGESCU, E., ZĂLARU, F., PÎRVULESCU, S. şi PROTOPOPESCU, V., Congresul naţional de chimie, Bucureşti, P. II, 7. 54, 1978, p. 312.

Intrat în redacţie: 27.1.981

recenzie

* * * L'activitè inventive et l'etendue de la protection dans le Brevet Europeen. Colloque international 2—3 octobre 1974.
Vers un enseignement europeen de la propriètè industrielle a Strasbourg. Conference-debat 4 octobre 1974.
Ouvrage publiè avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique. Ed. Librairies Techniques, Paris, 1975.

Volumul publicat cu concursul Centrului naţional de cercetare ştiinţifică reuneşte lucrările a două manifestări internaţionale importante, privind problema „proprietăţii industriale". Varietatea regulilor de brevetare în diferite ţări, care practică sistemul cu examen, fără examen sau sistemul intermediar francez, aprecierea diferită a criteriilor de brevetabilitate, masa mereu crescîndă a documentelor de consultat în cercetarea anterioritătii, cu consecinţe supărătoare asupra brevetelor, au condus la scăderea sensibilă a calităţii lor constatată în primii ani ai deceniului '70. Pentru remediere, s-a constituit un sistem european de eliberare a brevetelor prin Convenţia de la München semnată la 5.X.1973, cunoscută sub numele „Brevetul European". Convenţia vizează organizarea unei proceduri unice în cadrul Oficiului European al Brevetelor (OEB).

Conform acestei convenţii, unul dintre criteriile esenţiale de brevetabilitate este prezenţa unei **activităţi inventive.** Pe marginea art. 56 din Convenţie, care spune „O invenţie este considerată ca implicînd o activitate inventivă dacă, pentru un om de meserie, ea nu decurge în mod evident din starea (actuală) a tehnicii", în cadrul Colocviului internaţional s-au purtat o serie de discuţii care au scos în evidenţă, deosebirile naţionale de reglementare, în Franţa, Anglia şi Germania. S-a discutat de pildă, diferenţa între „noutate" şi „activitate inventivă" ambele figurînd în lista condiţiilor cerute pentru brevetare. „Activitatea inventivă" are un conţinut mai restrîns decît „noutatea" deoarece presupune ca finalitate progresul tehnic. Aprecierea existenţei unei activităţi inventive se face la nivelul cunoştinţelor unui „om de meserie" criteriu care suscită de asemenea unele interpretări.

În activitatea Oficiului European de Brevete se ţine seama de concluziile colocviilor internaţionale. În prezent, legislaţiile naţionale se adaptează principiilor promovate pe plan european în măsura în care practica face dovada utilităţii lor.

Interpretarea revendicărilor şi întinderea protecţiei oferite de Brevetul European — discutate în a doua parte a colocviului, au avut un caracter preponderent juridic legat de procedura cererilor de revendicare în cazul uzurpării dreptului de inventator.

Volumul mai cuprinde şi materialele de sinteză ale conferinţei-dezbatere „Către un învăţămînt european al proprietăţii industriale la Strasbourg." Participanţii, reprezentanţi ai cabinetelor, oficiilor pentru invenţii şi ai unor firme industriale de prestigiu din Europa, precum şi profesori ai unor facultăţi tehnice sau juridice, au stabilit în comun programul de învăţămînt al unor forme de pregătire universitară şi postuniversitară de înalt nivel teoretic şi practic în domeniul transferului de tehnologie — Licensing— care vizează: determinarea şi evaluarea drepturilor transferabile, alegerea partenerilor cu care se va efectua transferul, cunoaşterea atuurilor tehnice, financiare şi umane, a contextului geografic, politic şi economic în care operează, alegerea metodei de transfer — vînzarea de drepturi de licenţe, operaţii complexe, ţinînd seama în particular de imperativele juridice şi fiscale, tehnica negocierilor, tehnica redactării contractelor, urmărirea bunei lor execuţii.

În programul de studii al CEIPI (Centre d'ètudes internationales de la propriètè industrielle) sînt prevăzute şi alte aspecte: brevete, desene industriale, mărci de fabrică şi know-how, studii comparative între modurile de abordare francez, englez, american, socialist, al ţărilor în curs de dezvoltare. Deosebit de interesantă este experienţa de patru ani a Asociaţiei franceze pentru formarea examinatorilor de brevete FORMEX cu sediul central la Paris care a debutat în 1971 cu o formă de învăţămînt pentru viitorii examinatori ai OEB, învăţămînt care a asigurat şi asigură în continuare, pregătirea multilaterală şi la un înalt nivel a persoanelor care urmează să deţină funcţia de consilier de brevete la OEB.

Volumul este reprezentativ pentru cunoaşterea preocupărilor la nivel european, în domeniul proprietăţii industriale, politicii de invenţii şi brevetării, formării de cadre şi stabilirii unei concepţii unitare în acest domeniu. CEIPI editează o literatură vastă: lucrări de sinteză, manuale, prospecte, a căror cunoaştere este utilă tuturor celor care desfăşoară activitate de creaţie ştiinţifică şi tehnică.

RALUCA BEJAN

IOAN V. NICOLESCU
EMILIAN ANGELESCU
ANCA ANGELESCU

Corelații între proprietățile catalitice și cele fizico-structurale ale complecșilor organometalici $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$ · V

C.Z. 66.097.3:546.742 – 386; 546.621 – 386

S-a stabilit că activitatea catalizatorilor complecși solubili de tip $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$, utilizați în procesele de dimerizare a etilenei, variază în funcție de raportul molar de interacție $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$. În această lucrare, pe baza datelor de spectroscopie de RES și în UV, a valorilor de conductibilitate electrică a soluțiilor de catalizator și din determinările gaz-volumetrice, s-au stabilit corelații între activitatea catalitică optimă și proprietățile fizico-structurale ale catalizatorilor. Aceste corelații pun în evidență natura chimică a complexului catalitic activ și permit elucidarea mecanismului de reacție.

Soluble complex catalysts of the type $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$ were used as active phases in the process of dimerization of ethylene. It was established that the catalytic activity varies as a function of the molar ration of $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$. In this work, on the basis of ESR determinations of the values of the electrical conductivity of the catalyst solutions, UV spectrum and the gas-volumetric data, there were established correlations between the optimal catalytic activity and physico-structural characteristics of the catalysts. These correlations throw light on the chemical nature of the catalytic complexes and the reaction mechanism.

Установлено, что активность растворимых комплексных катализаторов типа $Ni(C_5H_7O_2)_2$— — $AlCl(C_2H_5)_2$ — $P(C_6H_5)_3$ применяемых в процессе димеризации этилена варьирует в зависимости от молярного соотношения взаимодействия $Ni(C_5H_7O_2)_2$: $AlCl(C_2H_5)_2$ В настоящей работе, на основе данных ЭСР и УФ спектроскопии, значений электропроводимости растворов катализатора и газ — волюметрического анализа были кустановлены корреляции между оптимальной каталитической активностью и физико — структурными свойствами катализаторов. Эти корреляции выявляют химическую природу активного каталитического комплекса и позволяют выяснить механизм реакции.

Într-o serie de lucrări anterioare, s-a arătat că anumite condiții de geneză a catalizatorilor coordinativi organometalici, formați prin interacțiunea ternară acetil-acetonat de nichel — monoclorură de dietilaluminiu — trifenilfosfină, utilizați în reacția de dimerizare a etilenei la *n*-butene, determină stabilirea unor concentrații de echilibru între diferitele formațiuni complexe, caracterizate prin compoziții și structuri specifice și, implicit, prin proprietăți de activitate și selectivitate diferențiate [1—3].

Parametrii de compoziție și structură se reflectă în proprietățile fizico-chimice ale acestor sisteme catalitice.

Stabilirea unor corelații între proprietățile de cataliză și cele fizico-chimice ale acestor sisteme complexe oferă posibilitatea elaborării unor criterii de diferențiere și selectare a acestor catalizatori și constituie, totodată, fundamentul teoretic pentru precizarea naturii și structurii centrilor activi și a etapelor intermediare ale mecanismului de reacție.

Prof. dr. doc. IOAN V. NICOLESCU și prof. dr. chim. EMILIAN ANGELESCU, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică. Dr. chim. ANCA ANGELESCU, Academia de Studii Economice — București.

Rezultate și discuții

Un rol important în determinarea proprietăților de cataliză ale sistemului complex ternar $Ni(C_5H_7O_2)_2$— —$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$ îl are molaritatea de interacțiune, exprimată ca raport $Ni(C_5H_7O_2)_2$: :$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$; aceasta se poate corela cu rezultatele cercetării reacției de geneză a catalizatorilor, cu proprietățile fizico-structurale și catalitice ale acestora.

Așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1], menținînd constant raportul $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$P(C_6H_5)_3$ și preparînd catalizatori cu aceeași concentrație de nichel, dar la diferite rapoarte molare $Ni(C_5H_7O_2)_2$: :$AlCl(C_2H_5)_2$, se fac următoarele constatări:

— pînă la compoziția catalitică $Ni(C_5H_7O_2)_2$: :$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$ = 1:1:1 sistemele complexe nu

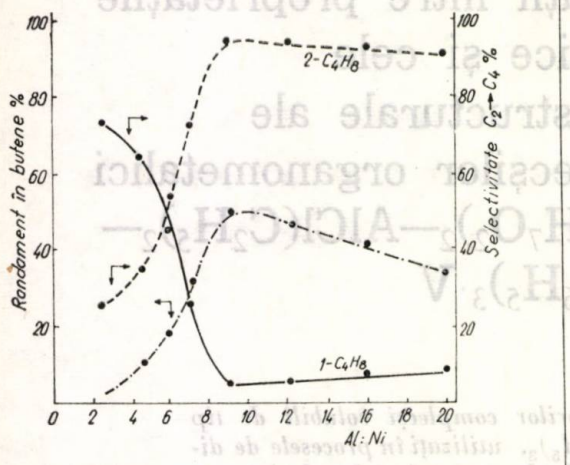


Fig. 1. Corelarea activității și selectivității catalitice în funcție de compoziția catalitică. Reacții la 50°C în solvent toluen; concentrația de complex catalitic 2 g/100 ml volum reacție; debit de etilenă 7 l . h^{-1}.

prezintă activitate catalitică sesizabilă. Catalizatorul de compoziție molară $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: :$P(C_6H_5)_3$ = 1:3:3 este selectiv în dimerizarea etilenei la 1-butenă;

— creșterea molarității de interacțiune $Ni(C_5H_7O_2)_2$: :$AlCl(C_2H_5)_2$ conferă catalizatorilor activități din ce în ce mai ridicate. Concomitent, se produc modificări de selectivitate; ponderea 2-butenei în produsul de reacție crește, iar conținutul în 1-butenă scade, în mod corespunzător;

— un maxim de activitate dimerizantă și de selectivitate în obținerea *trans*-2-butenei caracterizează sistemul complex de compoziție $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: :$P(C_6H_5)_3$ = 1:9:3;

— activitatea și selectivitatea evoluează paralel în domeniul de compoziție $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: :$P(C_6H_5)_3$ = 1:3:3 — 1:9:3. Depășirea acestei molarități are ca efect o scădere lentă de randament și selectivitate, în ceea ce privește formarea 2-butenelor.

Aceste observații sugerează că reacția de formare a unor catalizatori activi necesită asigurarea unei anumite stoichiometri de interacțiune între componentele sistemului. În funcție de acest parametru se stabilesc, în mediu de reacție, echilibre între combinații complexe cu compoziții și structuri specifice unor proprietăți de cataliză a numite. Catalizatorii formați la o compoziție molară $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: $P(C_6H_5)_3$= = 1:9:3 posedă o concentrație maximă în specii complexe, cu caracteristici structurale proprii unei activități și selectivități maxime.

Pe baza celor menționate, rezultă că speciile complexe implicate în actul de cataliză rezultă în urma a două reacții:

a) reducerea acetilacetonatului de nichel de către monoclorura de dietilaluminiu;

b) complexarea formelor de nichel redus cu trifenilfosfină și exces de monoclorură de dietilaluminiu.

Primul proces are ca rezultat formarea compușilor de nichel mono- sau zerovalent. La reducerea acetilacetonatului de nichel de către monoclorură de dietilaluminiu, se eliberează radical etil, care fie se disproporționează, cu formare în principal de etan și etilenă, fie captează hidrogen de la solvent, formînd etan. Cu cît reducerea este mai avansată, cu atît volumul gazelor dezvoltate va fi mai mare.

Viteza reacției de complexare a compușilor de nichel în stări inferioare de oxidare ar putea fi comparabilă ca valoare cu viteza primei reacții, de reducere. Se poate astfel explica formarea spontană de complex catalitic, intens colorat, prin amestecarea componentelor catalitice, la temperatura ambiantă. Considerînd reducerea acetilacetonatului de nichel ca proces primar, sinteza catalizatorului va avea loc prin etape succesive de reducere și complexare.

Corelarea determinărilor gaz-volumetrice de formare a complecșilor, cu proprietățile lor catalitice, prezentată în figura 2, duce la următoarele observații:

— dezvoltarea de gaze produsă la interacțiunea componentelor sistemului complex, ca urmare a reducerii acetilacetonatului de nichel de către compusul alchilaluminic, prezintă trei paliere în funcție de molaritatea de interacțiune $Ni(C_5H_7O_2)_2$— —$AlCl(C_2H_5)_2$. Cantități mari de gaze, indicînd reduceri puternice, caracterizează catalizatorii formați la compoziții molare $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: :$P(C_6H_5)_3$ = 1:1:3 — 1:3:3 (*I*, fig. 2). Formarea catalizatorilor de compoziție $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: :$P(C_6H_5)_3$ = 1:3:3 — 1:9:3 are loc cu degajarea unor cantități mai reduse de gaze (*II*, fig. 2). În aceste cazuri, preponderența proceselor de reducere a compusului de nichel este treptat diminuată, în favoarea reacțiilor de complexare a speciilor de nichel redus, cu trifenilfosfină și monoclorură de dietilaluminiu în exces. Depășirea compoziției $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: :$P(C_6H_5)_3$ = 1:9:3 duce la cantități și mai reduse de produse gazoase (*III*, fig. 2).

Rezultă că reducerea acetilacetonatului de nichel are loc progresiv: $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{1+} \rightarrow Ni^0$, constituind procesul primar. Catalizatorii formați la molarități reduse de interacțiune $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$: $P(C_6$:$H_5)_3$ conțin cantități mari de compuși de nichel

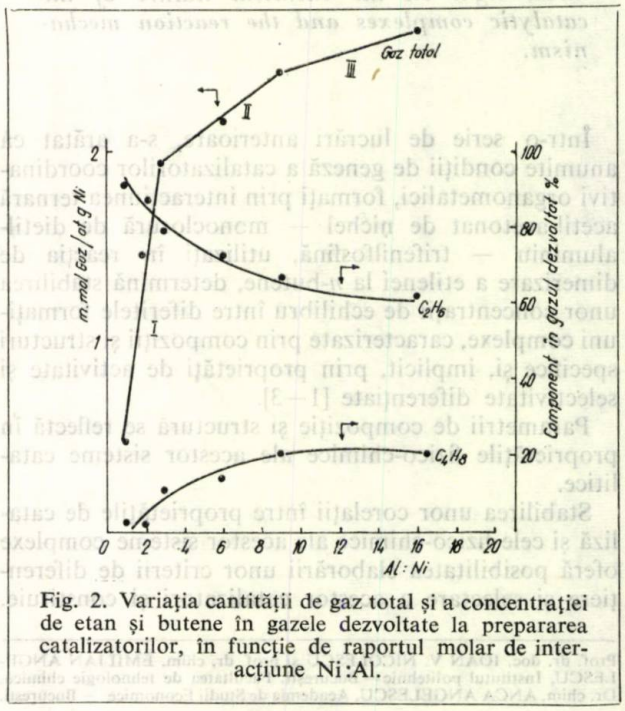


Fig. 2. Variația cantității de gaz total și a concentrației de etan și butene în gazele dezvoltate la prepararea catalizatorilor, în funcție de raportul molar de interacțiune Ni:Al.

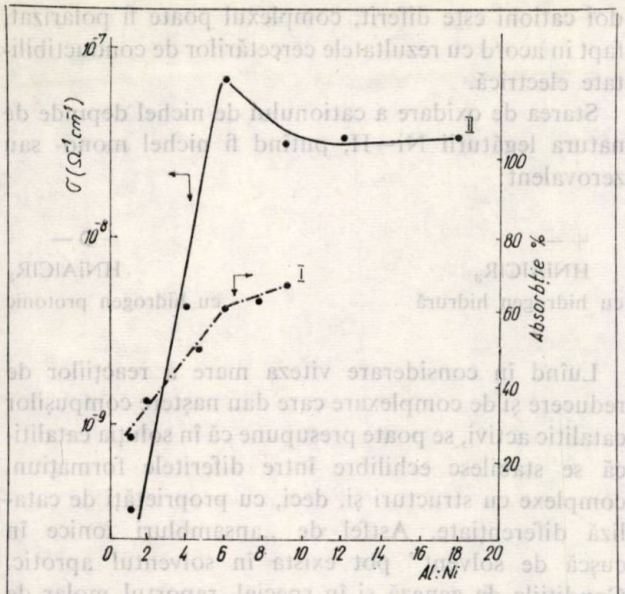


Fig. 3. Corelații între variația intensității maximului de absorbție al spectrelor în UV (I) și a conductibilității electrice, la 50°C, a catalizatorului (II), în funcție de raportul Al : Ni.

în stare joasă de oxidare; compusul alchilaluminic se consumă practic integral în etapa de reducere, astfel încît procesul de complexare nu are loc sau se produce numai în mică măsură.

Condițiile de compoziție specifice formării catalizatorilor activi [$Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$ = = 1:3:3 . . . 1:9:3] asigură concentrațiile necesare de monoclorură de dietilaluminiu atît pentru reducerea acetilacetonatului de nichel, cît și pentru complexarea formelor de nichel redus.

Mărirea molarității de interacțiune între compusul de nichel și cel aluminic are ca efect creșterea progresivă a concentrației de complex cu compoziție și structură specifice, care îi conferă proprietăți de cataliză.

Creșterea raportului Al:Ni produce o scădere a concentrației de etan și o mărire a concentrației de butene în gazele rezultate prin punerea în contact a componentelor catalitice; concentrația de butene atinge un maxim în cazul catalizatorului format la o compoziție $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$ = = 1:9:3.

În procesul de preparare a catalizatorilor se formează etilenă, ca rezultat al disproporționării radicalilor etil, eliberați din compusul alchilaluminic în timpul reducerii acetilacetonatului de nichel. Cantități suplimentare de etilenă se pot forma dacă geneza catalizatorilor implică apariția unor intermediari de tip alchil—nichel sau compuși coordinativi conținînd legături active Ni—C, de exemplu Ni—C_2H_5. Prin scindarea acestora, rezultă legături de tip nichel—hidrură și etilenă.

Catalizatorii formați la molarități $Ni(C_5H_7O_2)_2$: :$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3 \geq$ 1:3:3 conferă soluției catalitice proprietăți de a cataliza dimerizarea etilenei la *n*-butene izomere. Formarea de butene, în reacția de preparare a catalizatorilor, și creșterea concentrației acestora, odată cu mărirea raportului $AlCl(C_2H_5)_2$: :$Ni(C_5H_7O_2)_2$, pot fi deci corelate cu stadiile de reducere a compusului tranzițional și cu proprietățile de cataliză a complecșilor rezultați.

Creșterea progresivă a concentrației de complex activ în soluția catalitică, odată cu mărirea cantității de compus aluminic folosit în prepararea catalizatorilor, este susținută și de intensificarea maximului de absorbție de la 355 nm din spectrele în UV ale soluțiilor de catalizator, maxim atribuit formării unor complecși cu transfer de sarcină (fig. 3, *I*).

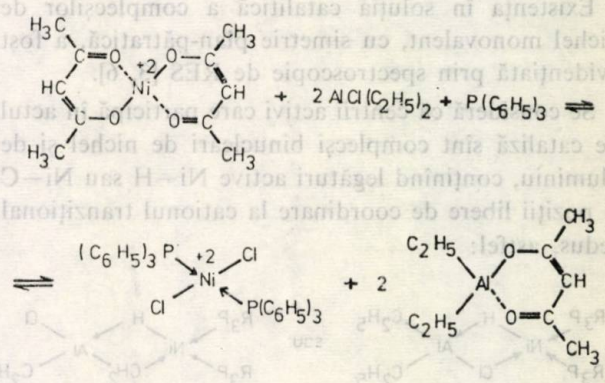
Această variație este liniară pînă la o compoziție $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$ = 1:6:3, cînd procesele de reducere a compusului metalic tranzițional sînt practic integral realizate. Depășirea acestei compoziții are ca efect o rată mai redusă de intensificare a maximului din spectru [3].

În corelare cu aceste observații, se pot pune și determinările de conductibilitate electrică efectuate asupra soluțiilor catalitice [3] (fig. 3, *II*).

Conductibilitatea electrică crește liniar pentru catalizatorii obținuți la compoziții $Ni(C_5H_7O_2)_2$: :$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$ = 1:1:3 . . . 1:6:3. Această creștere este foarte mare, indicînd formarea unor complecși mult mai ionizați decît componentele catalitice individuale. Conductibilitatea electrică a acestor soluții catalitice are valori cu 2—5 ordine de mărime mai mari decît conductibilitatea electrică a soluției de $Ni(C_5H_7O_2)_2$; aceste valori sînt datorate, probabil, apariției în soluție a unor compuși de nichel în stări joase de oxidare.

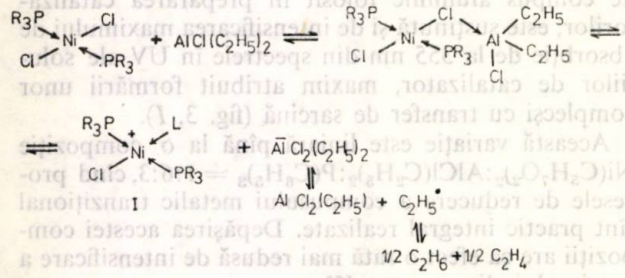
Scăderi mici de conductibilitate electrică se înregistrează pentru catalizatorii de compoziție $Ni(C_5H_7O_2)_2$: :$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$ = 1:9:3. În astfel de condiții de compoziție molară, combinațiile de nichel redus complexează cu $AlCl(C_2H_5)_2$, formînd compuși coordinativi cu acțiune catalitică, dar cu masă moleculară mai mare și, deci, cu mobilități ionice mai reduse. Este semnificativ faptul că odată atinsă compoziția catalitică optimă $Ni(C_5H_7O_2)_2$:$AlCl(C_2H_5)_2$:$P(C_6H_5)_3$= = 1:9:3, un exces suplimentar de $AlCl(C_2H_5)_2$ nu produce modificări în valorile conductibilității electrice a sistemului catalitic.

Pe baza acestor corelații și în acord cu determinările cinetice efectuate anterior asupra reacției de dimerizare a etilenei în prezența acestor catalizatori [1], se apreciază că fazele catalitic active rezultă în urma reacțiilor:



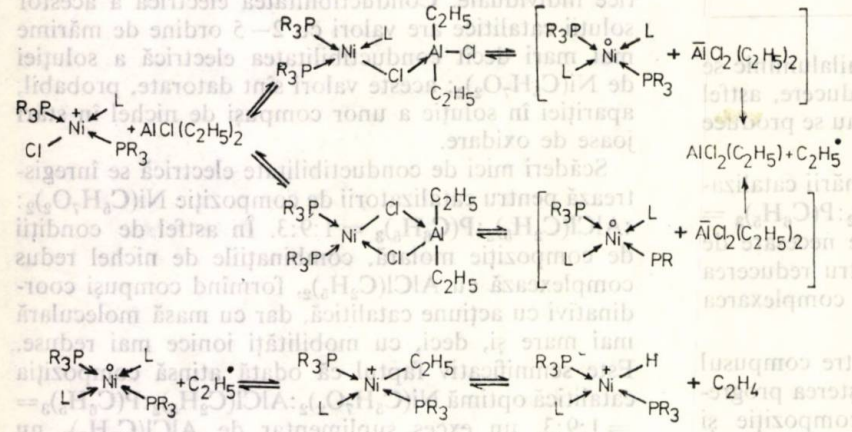
Aceste reacții sînt posibile atît datorită tetracoordinării aluminiului în compușii săi, cît și tendinței de coordinare a fosfinelor terțiare la metale tranziționale.

Reducerea cationului de nichel se poate realiza prin intermediul formării unor complecşi binucleari, asemănători cu catalizatorii de polimerizare stereospecifică de tip Ziegler-Natta:



Compuşii de nichel monovalent, angajaţi în legături active Ni—H sau Ni—C, pot rezulta prin interacţiunea compusului (I) cu exces de $AlCl(C_2H_5)_2$, prin reacţii succesive sau simultane de complexare şi disproporţionare.

Există două posibilităţi de interacţiune, care diferă prin structura complexului intermediar astfel:

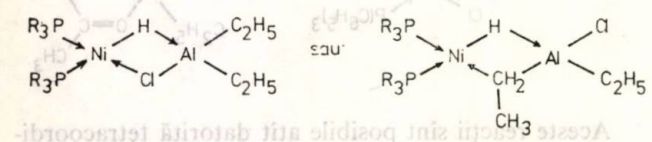


Aceste prevederi sînt în bun acord cu lucrările efectuate de Jones şi Uchino Norito [4, 5].

Solventul aromatic, avînd proprietăţi de bază Lewis, poate funcţiona ca ligand relativ uşor de eliminat din sfera de coordinaţie a cationului de nichel.

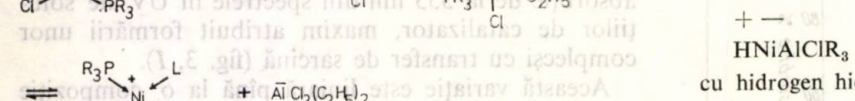
Existenţa în soluţia catalitică a complecşilor de nichel monovalent, cu simetrie plan-pătratică, a fost evidenţiată prin spectroscopie de RES [3, 6].

Se consideră că centrii activi care participă în actul de cataliză sînt complecşi binucleari de nichel şi de aluminiu, conţinînd legături active Ni—H sau Ni—C şi poziţii libere de coordinare la cationul tranziţional redus, astfel:



Întrucît caracterul acceptor de electroni al celor doi cationi este diferit, complexul poate fi polarizat, fapt în acord cu rezultatele cercetărilor de conductibilitate electrică.

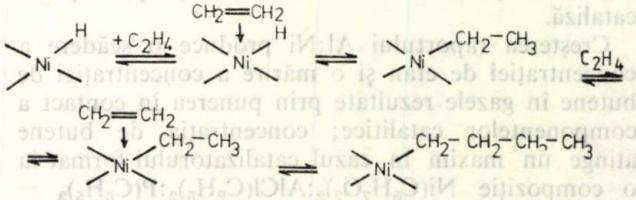
Starea de oxidare a cationului de nichel depinde de natura legăturii Ni—H, putînd fi nichel mono- sau zerovalent:



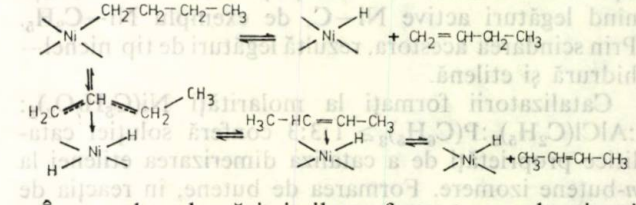
cu hidrogen hidrură — cu hidrogen protonic

Luînd în considerare viteza mare a reacţiilor de reducere şi de complexare care dau naştere compuşilor catalitic activi, se poate presupune că în soluţia catalitică se stabilesc echilibre între diferitele formaţiuni complexe cu structuri şi, deci, cu proprietăţi de cataliză diferenţiate. Astfel de „ansambluri ionice în cuşcă de solvent" pot exista în solventul aprotic. Condiţiile de geneză şi în special, raportul molar de interacţiune Ni:Al:P sînt esenţiale în determinarea concentraţiilor de echilibru al diferitelor formaţiuni complexe.

În prezenţa unor astfel de centri activi, reacţia de dimerizare a etilenei se poate interpreta ca o polimerizare degenerată, decurgînd printr-un mecanism de inserţie. Molecula monomeră coordinează la cationul tranziţional redus şi se activează prin polarizare. Se produce în continuare atacul nucleofil al moleculei de etilenă coordinată, la legătura Ni—H sau Ni—C. Cel de-al doilea pas al reacţiei presupune inserţia unei noi molecule monomere la legătura activă Ni—C:



Compoziţia izomeră a produsului de reacţie, în care predomină 2-butenele *cis* şi *trans*, se poate explica prin nesaturarea coordinativă puternică a cationului central. Centrul activ se poate reface printr-o scindare a radicalului butil, rezultînd 1-butenă, sau prin formarea unui intermediar de tip π alilic, care explică formarea 2-butenei:



În acord cu lucrări similare efectuate cu alte tipuri de catalizatori [7], se poate considera o succesiune de

reacţii de forma:

$$\mathrm{Ni(H)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ni\,(H)}\,M \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ni}(M-\mathrm{H}) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ni}(M-\mathrm{H})M \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ni}(M-M-\mathrm{H}) \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}}$$

$$\underset{K_2}{1} \qquad \underset{K_2}{2} \qquad \underset{K_3}{3} \qquad \underset{K_4}{4} \qquad \underset{K_5}{5}$$

$$\rightleftharpoons \mathrm{Ni(H)} + M-M$$

în care:

M este molecula monomeră;
$M-M$ — molecula dimeră;
$k_1 \ldots k_5$ — constante de viteză;
$K_1 \ldots K_5$ — constante de echilibru.

Etapa determinantă de viteză poate fi considerată etapa 4 pe baza faptului că reacţiile de înlocuire din etapele 1 şi 3 şi izomerizarea de dublă legătură ($1\text{-}C_4H_8 \rightarrow 2\text{-}C_4H_8$) din etapele 2 şi 3 au loc rapid.

Se poate scrie, deci:

$$\frac{\mathrm{d}[M-M]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_4\,[\mathrm{Ni}(M-\mathrm{H})M] \qquad (a)$$

Între echilibrele 1, 2 şi 3 se pot stabili dependenţele:

$$[\mathrm{Ni(H)} - M] = K_1[\mathrm{Ni(H)}]\,[M] \qquad (b)$$

$$[\mathrm{Ni}(M-\mathrm{H})] = K_2[\mathrm{Ni(H)}\,M] = K_1K_2\,[\mathrm{Ni(H)}]\,[M_2] \qquad (c)$$

$$[\mathrm{Ni}\,(M-\mathrm{H})\,M] = K_3\,[\mathrm{Ni}(M-\mathrm{H})\,[M] = K_1K_2K_3\,[\mathrm{Ni(H)}][M]^2 \qquad (d)$$

Înlocuind relaţia (d) în (a) se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}[M-M]}{\mathrm{d}t} = \frac{d[M]}{\mathrm{d}t} = k_4 \cdot K_1K_2K_3[\mathrm{Ni(H)}][M]^2$$

adică:

$$\frac{\mathrm{d}\,[M]}{\mathrm{d}t} = k'[\mathrm{Ni(H)}]\,[M]^2$$

Această relaţie este în perfect acord cu determinările cinetice efectuate, determinări care au evidenţiat dependenţe ale vitezei de reacţie de ordinul unu, în raport cu catalizatorul, şi de ordinul doi, în raport cu monomerul [1].

Analiza privind corelaţia între proprietăţile fizico-structurale şi cele catalitice ale acestor tipuri de catalizatori poate constitui o bază în aprecierea stării energetice a acestora, precum şi în elucidarea naturii centrilor activi şi a mecanismului de reacţie.

Bibliografie

1. ANGELESCU, E., ANGELESCU A., şi NICOLESCU, I. V. Rev. Chim **30**, Nr. 6, 1979, p. 523
2. ANGELESCU, E., ANGELESCU, A., NENCIULESCU, S. şi NICOLESCU, I. V. Rev. Chim. **32**, nr. 6, 1981, p. 559.
3. ANGELESCU, A. şi ANGELESCU, E., Rev. Chim. **32**, nr. 7, 1981, p. 633.
4. JONES, J. R., J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1117.
5. SAKAKIBARA JASUMASA, TAHAUO TSUTOMU, SAKAI MUTSUZI şi UCHINO NORITO Bull. Inst, Chem. Res. Kyoto Univ. **50**, nr. 4, 1972, p. 375
6. SHMIDT, F., SARAEV, V. şi LARIN, G. Izvestia Akad. Nauk. S.S.S.R. 9, 1974, p. 2 136.
7. ONSAGER, O. T., WANG, H., şi BELINDHEIM, U. Helvetica Chim. Acta. **52**, nr. 22, 1969, p. 230.

Intrat în redacţie: 8.V.1981

recenzie

* * * Rapports Solvay '79. Catalog Solvay '79. **Catalog Solvay '79.**

Acest volum este întocmit de către Solvay and Cie (Belgia).

În prima parte a acestui volum este redată o privire de ansamblu asupra întregii activităţi a firmei, precum şi a activităţii tuturor secţiilor chimice principale, după cum urmează:

— Alcalii şi derivaţi, săruri, îngrăşăminte şi produse pe bază de calciu, clor şi derivaţi, produse peroxidice, materiale plastice, industria de medicamente, cercetare, noi linii de producţie, noile filiale şi societăţi asociate.

Se relevă în special pentru fiecare secţie producătoare, căile de dezvoltare ale pieţii produsului respectiv, precum şi aspectele comercializării; de asemenea principalele domenii de utilizare a fiecărui sortiment în parte.

În partea a doua a volumului se expune balanţa comercială a firmei pe anul 1979.

— Comentarii asupra cheltuielilor anuale, bilanţul: partea activă şi partea pasivă.

— Contul pierderilor şi al profitului — debite, amortizări. Credit — cifră de afaceri repartizată pe zone geografice (de exemplu Piaţa comună) în procente la nivelul anilor 1975—1979.

— Rezultatele exerciţiului 1979: (în mil. F.)

— Produse excepţionale pentru anii 1978—1979.

— Rezultate excepţionale pentru filialele din străinătate.

— Beneficiile exerciţiului.

Catalogul Solvay este un îndreptar util în activitatea de cercetare a pieţelor principalelor produse chimice, furnizînd informaţii însemnate în ceea ce priveşte domeniile de utilizare a produselor comercializate de către firmă.

STANA STAN

MARIA ZAHARESCU
EVA BĂRBULESCU
GEORGETA JITIANU
LIVIU CONSTANTINESCU

Îmbunătățirea stabilității chimice a suprafețelor de sticlă prin tratament termochimic

C.Z.666.112;620.193

Influența tratamentului de dezalcalinizare pe suprafețele interioare ale sticlelor silico-calco-sodice a fost studiat în corelație cu stabilitatea chimică a flacoanelor. Efectele tratamentului termochimic au fost studiate atît prin metode directe asupra morfologiei suprafețelor de sticlă, cît și prin metode indirecte, prin schimbările fizico-chimice în soluții de înaltă puritate, conținute în aceste flacoane. S-a stabilit tratamentul optim de dezalcalinizare în cazul flacoanelor studiate.

The influence of the dealkalizing treatment on the internal surface of soda-lime-silica glasses was investigated in correlation with the chemical durability of bottles. By means of direct and indirect methods, the effects of some thermochemical treatments on glass surface morphology and physico-chemical changes in the high purity solutions contained in bottles, have been studied. The optimum dealkalizing treatment in the case of the studied bottles was established.

Изучено влияние выщелачивания на внутреннюю поверхность силикатных стекол в кореляции с долговечностью стеклянных бутылей. С помощью прямых и косвенных методов изучался эффект термической обработки на морфологию поверхности и физико — химические изменения растворов высокой чистоты, содержащихся в бутылях. Разработан способ оптимального выщелачивания изученных бутылей.

Stabilitatea chimică a sticlei, definită ca rezistența împotriva atacului cu apă, soluții sau agenți atmosferici, este dependentă de o serie de factori, care țin de natura suprafeței de sticlă, de natura agentului corosiv și de condițiile de atac al suprafeței.

Structura și proprietățile suprafețelor de sticlă sînt dependente de compoziția chimică a sticlei, „istoria topirii" „istoria termică" și tratamentele superficiale suferite. În general, suprafața de sticlă este caracterizată printr-o compoziție chimică modificată față de cea a masei de sticlă, legături chimice incomplet satisfăcute, stări de coordinare a ionilor mai scăzute decît în masa de sticlă, microstructură determinată de separări de microfaze vitroase, rugozitate, tensiuni și defecte superficiale.

Factorii externi cuprind *p*H-ul și compoziția chimică a soluției de atac, existența gazelor reactante sau a umidității, temperatura, presiunea și timpul de atac, raportul suprafață/volum soluție.

Procesele de coroziune a sticlelor silicatice pot fi clasificate [1, 2] în două tipuri generale:

— coroziune selectivă a constituenților alcalini, cu formare de gel protector de silice, în cazul mediilor de atac neutre și acide;

— coroziune distructivă a masei vitroase, în cazul mediilor alcaline, cu *p*H >9.

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, fiz. EVA BĂRBULESCU, chim. GEORGETA JITIANU și ing. LIVIU CONSTANTINESCU, ICECHIM — București, Centrul de chimie fizică.

Deci, pentru a îmbunătăți stabilitatea chimică a sticlelor silicatice în medii acide și neutre, trebuie micșorată concentrația în oxizi alcalini a suprafeței. Dezalcalinizarea suprafețelor flacoanelor (recipienților de sticlă) poate fi realizată prin diferite procedee, dintre care se amintesc:

a. Tratarea cu SO_2, introdus în flacoane imediat după formare, în cuptorul de recoacere, cînd se formează sulfatul de sodiu, conform reacțiilor:

$$2\,Na^+ - \text{sticlă} + SO_2 + 1/2O_2 = 2H^+ - \text{sticlă} + Na_2SO_4 \quad (1)$$

$$Na_2O + SO_2 + 1/2O_2 = Na_2SO_4 \quad (2)$$

Viteza cu care se petrece reacția (1) de schimb ionic depinde de viteza de interdifuziune a ionilor de H^+ și Na^+, de mobilitatea acestora prin stratul de sticlă.

Reacția (2) devine importantă la temperaturi de peste 500°C, cînd difuziunea Na^+ și O^{2-} către suprafață devine predominantă. Natriul extras din sticlă rămîne la suprafață sub forma unui depozit microcristalin de sulfat de sodiu, foarte solubil în apă.

Unii autori [3] atribuie sticlelor silicatice dezalcalinizate o rezistență chimică de suprafață de același ordin de mărime cu cel al sticlelor borosilicatice, rezistente chimic.

Cantitatea de alcalii extrasă prin tratamentul de sulfonare se poate determina prin titrarea sulfatului

cu $BaCl_2$ în soluție alcoolică [4], iar prin spectroscopie Auger [5] s-a putut determina adîncimea pînă la care s-a făcut dislocuirea Na^+ din suprafața sticlelor.

Mochel și colaboratorii [6] au arătat că o dezalcalinizare de două ori mai eficientă decît în cazul tratării cu SO_2 se realizează folosind SO_3.

b. Încălzirea sticlelor silicatice în contact cu o topitură de pirosulfat de potasiu [7]. În prezența apei, ionii alcalini din sticlă reacționează cu $K_2S_2O_7$, formînd sulfații de sodiu și potasiu, ionii de H^+ intrînd în sticlă în locurile lăsate vacante de ionii alcalini extrași, conform reacției:

$$2 \equiv Si - O^-Na^+ + K_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2 \equiv Si-O^-H^+ + \\ + K_2SO_4 + Na_2SO_4 \quad (3)$$

Umiditatea din atmosferă este suficientă pentru desfășurarea acestui proces [8].

c. Dezalcalinizarea prin tratament termochimic cu sulfat de amoniu [9]. Sulfatul neutru de amoniu nu este stabil la presiunea atmosferică și se transformă în sulfat acid de amoniu, cu pierdere de amoniac. Sulfatul acid de amoniu se topește la 214°C și transformă parțial, prin încălzire prelungită între 250 și 280°C în pirosulfat de amoniu, conform reacției:

$$2SO_4H(NH_4) \rightarrow S_2O_7(NH_4)_2 + H_2O \quad (4)$$

Reacția principală între sticlă și sulfatul acid de amoniu este o reacție de schimb de tipul:

$$Si - O^-Na^+ + SO_4H(NH_4) \rightarrow Si - O^- - H^+ + SO_4Na(NH_4) \quad (5)$$

Migrarea ionului de H^+ provenit de la un sulfat acid determină prin schimb ionic o dezalcalinizare a sticlei, cu fixarea grupelor OH^- pe suprafața sticlei, care sînt susceptibile de a fi eliminate din sticlă sub acțiunea căldurii, după reacția:

$$\equiv Si - O^- - H^+ + H^+ - O^- - Si \equiv \rightarrow \equiv Si - O - \equiv + \\ + H_2O \quad (6)$$

Ionul $(NH_4)^+$ pare să nu participe la reacția de schimb și aceasta se poate demonstra prin faptul că rezultatele sînt aceleași, folosind alți sulfați acizi alcalini [10].

d. Dezalcalinizarea prin tratarea flacoanelor din sticlă cu clorură de amoniu [9]. Sodiul de pe suprafața sticlelor reacționează cu clorura de amoniu, formînd clorura de sodiu, conform reacției:

$$2NH_4Cl + Na_2O = 2NaCl + 2NH_3 + H_2O \quad (7)$$

Procesul este dependent de disocierea clorurii de amoniu:

$$NH_4Cl \rightarrow HCl + NH_3 \quad (8)$$

La 335°C și presiune normală are loc această sublimare a clorurii de amoniu, vaporii rezultați conținînd cantități echimoleculare de amoniac și acid clorhidric, acesta din urmă fiind factorul activ în procesul de dezalcalinizare.

De asemenea, se pot realiza tratamente cu combinații ale agenților de dezalcalinizare, în diferite rapoarte.

În urma unui tratament chimic simplu (cu soluții corosive sau cu alți reactivi) se obține prin dezalcalinizare superficială un strat poros care permite continuarea coroziunii [11, 12]. Grosimea, indicele de refracție și porozitatea acestui strat corodat au fost determinate de Koreo-Kinosita prin tehnici elipsometrice pe diferite tipuri de sticle optice [13, 14].

Dacă tratamentul chimic este conjugat cu un tratament termic, se obține un strat superficial dezalcalinizat compactizat termic [11], care diminuează difuziunea ionilor alcalini din interior către suprafață și conferă suprafeței o rezistență chimică îmbunătățită în medii de atac neutre și acide.

Datorită mecanismului diferit de coroziune în soluții alcaline, tratamentele de dezalcalinizare nu ameliorează rezistența chimică a sticlelor față de aceste medii [15].

Scopul lucrării a constat în stabilirea unui tratament termochimic de dezalcalinizare sigur, omogen reproductibil și economic, care să conducă la îmbunătățirea stabilității chimice a suprafeței sticlelor silicatice, astfel încît să permită utilizarea lor pentru stocarea soluțiilor de uz medical cu $pH < 8$.

Partea experimentală

1. Tratamente termochimice

Pentru stabilirea unui tratament termochimic optim s-a folosit un tip de sticlă cu o rezistență chimică scăzută. În tabelul 1 sînt prezentate compozițiile și stabilitățile hidrolitice ale unor tipuri de sticle uzuale din care s-a ales pentru aplicarea tratamentului termochimic sticla albă (*C*), cu cea mai slabă rezistență chimică de volum.

Tabelul 1

COMPOZIȚIILE CHIMICE OXIDICE ȘI STABILITĂȚILE HIDROLITICE ALE FLACOANELOR DE STICLĂ

Compoziția oxidică, %	Sticlă silicocalcosodică			Sticlă borosilicatică (Turda)
	semialbă A (Suedia)	semialbă B (Turda)	albă C (Prahova)	
SiO_2	72,77	72,93	69,60	75,65
Al_2O_3	1,93	1,82	0,51	5,40
B_2O_3	0,24	—	0,19	7,26
CaO	10,74	9,92	10,67	1,26
MgO	0,08	0,70	0,20	—
BaO	—	—	—	4,09
Na_2O	13,50	14,07	15,43	6,25
K_2O	0,52	0,37	0,02	—
Fe_2O_3	0,12	0,19	0,13	0,05
TiO_2	0,10	—	—	—
Stabilitatea hidrolitică*	0,2387	0,2387	0,5115	0,0164
(clasa)	(3)	(3)	(4)	(1)

* mg Na_2O extrase / g pulbere de sticlă

Din datele din literatură s-a selectat procedeul de dezalcalinizare cu $(NH_4)_2SO_4$ și amestec de $(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$ [7, 9]. Ținînd cont de raportul

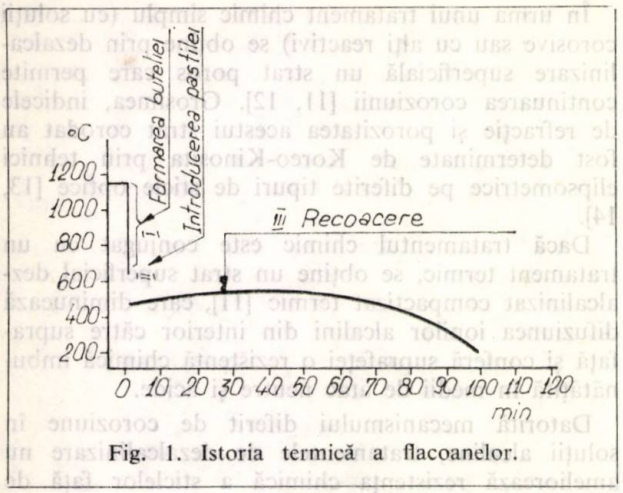


Fig. 1. Istoria termică a flacoanelor.

volum/suprafață interioară a recipientului, s-au efectuat tratamente termochimice pentru flacoane de 500 ml, cu următoarele substanțe chimice și în următoarele cantități:

- 0,25 g $(NH_4)_2SO_4$
- 0,50 g $(NH_4)_2SO_4$
- 0,75 g $(NH_4)_2SO_4$
- 0,25 g $(NH_4)_2SO_4$ + 0,25 g NH_4Cl
- 0,50 g $(NH_4)_2SO_4$ + 0,50 g NH_4Cl
- 0,75 g $(NH_4)_2SO_4$ + 0,75 g NH_4Cl

Amestecurile s-au efectuat pe cale uscată. O parte din materiale au fost pastilate prin presare la presa manuală fără adaos de liant.

Tratamentele s-au efectuat atît cu materiale sub formă pulverulentă, cît și pastilate, care s-au introdus manual în flacoane, la roșu, imediat după scoaterea din formă. Literatura de specialitate [9] indică în cazul sticlelor silico-calco-sodice, temperatura de circa 640°C ca optimă, pentru introducerea substanțelor de dezalcalinizare. Tratamentul termochimic s-a efectuat conform schiței din figura 1

Metode experimentale

Sticlele studiate au fost caracterizate din punctul de vedere al stabilității hidrolitice, conform STAS 598/1-71, metoda grișului, iar calitatea tratamentului termochimic a fost determinată conform STAS 2065/73, prin testarea rezistenței chimice de suprafață a flacoanelor.

Starea suprafețelor de sticlă și modificările suferite în timp au fost urmărite prin microscopie electronică pe replici de Pt—C, cu ajutorul unui microscop electronic Tesla BS 613.

Eficiența tratamentului de dezalcalinizare s-a urmărit prin determinarea modificării *p*H-ului, a conductivității electrice și a cantității de alcali extrase în apă distilată, înflaconată etanș, după un tratament de sterilizare (autoclavizare timp de 20 min la 134°C și 2 atm și stocare timp de 3 luni).

Variația valorii *p*H-ului apei distilate înflaconate a fost determinată cu ajutorul unui *p*H-metru Clamann Grahnert MV 85 R.D.G., iar modificarea conductibilității electrice — cu ajutorul unui conductometru Radelkis OK 102/1 — R.P.U.

Cantitatea de Na_2O extrasă a fost determinată prin flamfotometrie.

Rezultate și discuții

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2, în funcție de tratamentul termochimic aplicat. Se observă că, în cazul flacoanelor tratate, conținutul de alcalii extrase este cu 2—3 ordine de mărime mai mic decît în cazul flacoanelor netratate. Această diferență considerabilă se datorește tratamentului chimic prin care s-au extras din suprafața sticlei alcalii corespunzătoare acestui ordin de mărime și care nu au mai putut fi găsite ca extracții în apă distilată la sterilizare și stocare.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE APEI DISTILATE ÎNFLACONATE, DUPĂ STERILIZARE ȘI UN INTERVAL DE STOCARE DE 3 LUNI, ÎN FUNCȚIE DE TRATAMENTUL TERMOCHIMIC

Tipul de sticlă	Tipul de tratament	*p*H	σ, μS	Na_2O, p.p.m.
	netratată			11,4
Silico-calco-sodică albă	0,25 g $(NH_4)_2SO_4$	5,86	1,5	0,10
	0,50 g $(NH_4)_2SO_4$	5,62	1,4	0,04
	0,75 g $(NH_4)_2SO_4$	5,60	1,3	0,02
	0,50 g $(NH_4)_2SO_4$ + NH_4Cl	5,70	1,4	0,06
	1,00 g $(NH_4)_2SO_4$ + NH_4Cl	5,45	1,4	0,02
	1,50 g $(NH_4)_2SO_4$ + NH_4Cl	5,56	1,3	0,02
Borosilicatică	netratată	5,55	1,3	0,03

Valorile conductibilității electrice, conținutul de alcalii extrase și valorile *p*H-ului scad proporțional cu cantitatea de agent de dezalcalinizare utilizat, ajungînd la valori comparabile cu cele obținute în cazul flacoanelor de sticlă borosilicatică (tip Turdatherm), cu o foarte bună rezistență chimică în medii acide și neutre. Unele tratamente conduc chiar la extracții de alcalii mai mici.

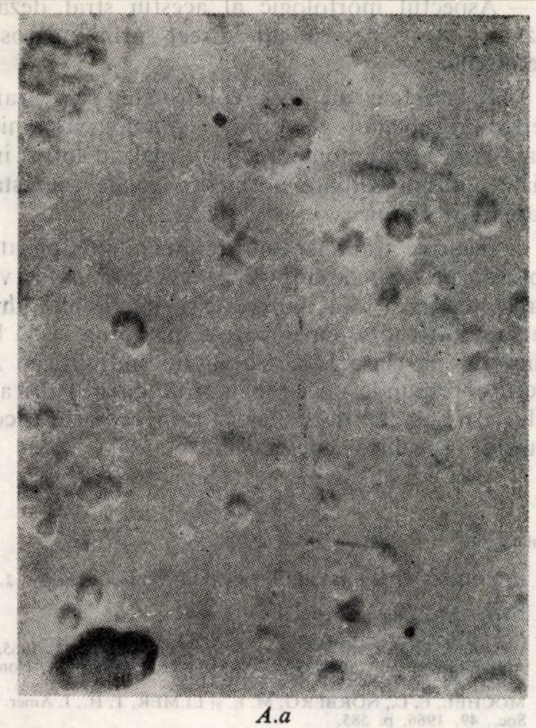
Din datele prezentate în tabelul 2 și din considerente economice, rezultă că tratamentul optim pentru flacoanele de 500 ml este cel efectuat cu pastile de: 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$ + 0,5 g NH_4Cl.

Conform unui model simplificat, dar utilizat în literatură [5, 9, 11], considerînd că extracția de Na_2O se face uniform din stratul superficial, se poate calcula adîncimea stratului dezalcalinizat printr-un calcul elementar, conform relației:

$$h = \frac{a}{c \cdot S_i \cdot \rho} \quad (9)$$

în care:

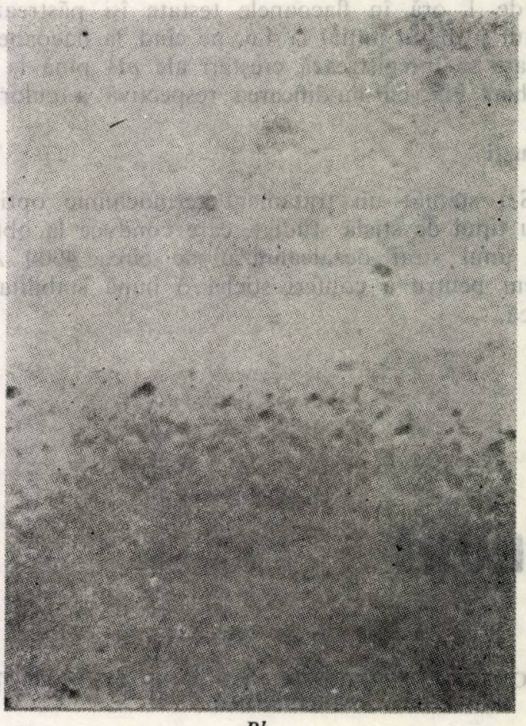
a este cantitatea de alcalii extrase, mg;
c — concentrația de alcalii din compoziția sticlei, mg/g;
S_i — suprafața interioară a flaconului, cm²;
ρ — densitatea sticlei, g/cm³.



A.a

A.b

B.a



Bb.

Fig. 2. Efectul tratamentului de dezalcalinizare asupra flacoanelor din sticlă:
A — Drager (Austria) şi *B* — Turda — semialbă; *a* — suprafaţa exterioară (netratată); *b* — suprafaţa interioară (tratată).

Se calculează astfel pentru cazul studiat o adîncime a stratului dezalcalinizat de circa 4 000 Å, cifră concordantă cu datele experimentale de spectroscopie Auger indicată în literatură [5, 12] pentru sticle asemănătoare.

Aspectele morfologice ale suprafeţelor dezalcalinizate, comparativ cu suprafeţele exterioare ale flacoanelor, au fost investigate prin microscopie electronică (fig. 2).

Efectul tratamentului termochimic la nivelul microstructurii constă în obţinerea unor suprafeţe netede, mai omogene, cu atenuarea reliefului datorat separării de microfaze vitroase.

Experimentări industriale

Pentru stabilirea unui regim termochimic optim, rezultatele analizelor suprafeţelor tratate şi ale extrac-

ţiilor trebuie completate cu o serie de date tehnologice privind:

— acordarea regimului termic pe linia industrială existentă;

— viteza de descompunere a materialului pastilat sau pulverulent;

— omogenitatea şi calitatea vizuală a stratului de dezalcalinizare depus pe suprafaţa interioară a flaconului;

— rezistenţa chimică de suprafaţă a flacoanelor, testată conform normelor uzuale (STAS 2065/73).

Rezultatele de laborator s-au transpus pe o linie semiautomată existentă la Întreprinderea de sticlărie „Prahova"—Ploieşti. S-a confirmat ca optim tratamentul cu amestec în părţi egale de $(NH_4)_2SO_4$ şi NH_4Cl, în pastile în greutate de 1 g pentru flacoane de 500 ml şi de 0,7 g pentru flacoane de 250 ml. Cu aceste cantităţi s-au realizat, în anul 1978, 1000 flacoane la Întreprinderea de sticlărie „Prahova"—Ploieşti şi un lot industrial de 40 000 de flacoane pe o linie automată la Întreprinderea de articole de sticlărie — Bucureşti, în anul 1979.

Aceste loturi au corespuns perfect la testul de rezistenţă chimică de suprafaţă. Astfel, soluţia indicatoare de albastru de brom timol autoclavizată timp de 1 oră în flacoanele testate îşi păstrează aspectul şi *p*H-ul iniţial la 4,6, pe cînd la flacoanele netratate se înregistrează creşteri ale *p*H pînă la 8 sau chiar 9,5, cu modificarea respectivă a culorii.

Concluzii

— S-a stabilit un tratament termochimic optim pentru tipul de sticlă studiat, care conduce la obţinerea unui strat dezalcalinizat de circa 4000 Å, suficient pentru a conferi sticlei o bună stabilitate chimică.

— Aspectul morfologic al acestui strat dezalcalinizat a fost determinat direct prin microscopie electronică.

— Rezultatele au fost confirmate prin transpunerea procedeului pe o linie tehnologică semiautomată şi pe una automată şi s-au realizat loturi industriale corespunzătoare normelor uzuale de testare a stabilităţii chimice.

— În urma tratamentului termochimic aplicat s-au obţinut, pe o sticlă cu o rezistenţă chimică de volum slabă (clasa a 4-a hidrolitică), rezistenţe chimice de suprafaţă corespunzătoare unui tip de sticlă borosilicatică cu clasa 1 de stabilitate hidrolitică. Acest lucru corespunde unei reduceri de circa 4 ori a preţului de cost al flacoanelor, prin reducerea consumurilor specifice energetice.

Bibliografie

1. HENCH, L. L. şi SANDERS, D. M., The Glass Industry, **2**, 1974, p. 12.
2. PAUL, A. J. Mat. Sci., **12**, 1977, p 2246.
3. BACON, F. R., Glass Ind., **49**, 1968, p. 442.
4. FRITZ, J. S. şi YAMAMURA, S. S., Anal. Chem., **27**, 1965, p. 80.
5. ANDERSON, P. R., BACON, F. R. şi BYRUM B. W., J. Non. Crist. Solids, **19**, 1975, p. 251.
6. MOCHEL, E. L., NORBERG, M. E. şi ELMER, T. H., J. Amer. Ceram. Soc., **49**, 1966, p. 585.
7. MOITRA, A. K., GUPTA, P. K. şi KUMAR, S., IX Cong. Internat. de Verre, Versailles, 1971, p. 101.
8. GUPTA, P. K. şi KUMAR, S. Trans. Ind. Ceram. Soc., **27**, 1968, p. 89.
9. PERSSON, H. R. Glass Technol., **3**, 1952, p. 17.
10. EHRMAN, P., de BILLY, M. şi ZARZUCKI, J., Verres et Réfr., **3**, 1961, p. 131.
11. JAVANOVIC, M. A. şi ZALAR, R., X-th Int. Congr. on Glass, Kyoto, 1974, p. 100.
12. CLARK, D. E., DILMORE M. F., ETHRIDGE, E. C. şi HENCH, L. L., J. Amer. Ceram. Soc., **59**, 1976, p. 62.
13. KOREO-KINOSITA, J. Phys. Soc. Japan., **16**, 1961, p. 807
14. KOREO-KINOSITA, Progress in Optics, **IV**, North-Holland Publ. Comp.-Amsterdam, 1965, p. 111.
15. ADAMS, P. B., Corning Research, Articles by Corning Glass Workes Scientistes, 1973, p. 199.

Intrat în redacţie: 30.I.1981

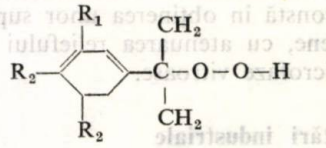
brevet

HIDROPEROXID ORGANIC ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A LUI

Brevet R.S.R. nr. 73917

Hidroperoxizii organici sînt intermediari importanţi care servesc la prepararea unor produse cu o gamă foarte largă de întrebuinţări, ca materie primă în industria chimică.

Hidroperoxidul conform invenţiei are următoarea structură chimică:



R_1, R_2 şi R_2 reprezintă un radical CH_2.

Procedeul de obţinere prevede oxidarea 3, 4, 5-trimetil-1-izopropilbenzenului în apă, în mediu alcalin de carbonat de sodiu 0,6—10 g (100 ml hidrocarbură, în prezenţă de stearat de sodiu 0,02—0,6 g/100 ml hidrocarbură, la temperatura de 50—160°C, prin barbotare cu aer îmbogăţit în oxigen, apoi masa de reacţie se separă, după care stratul organic se supune distilării în vid. Hidroperoxidul obţinut este un lichid incolor, uleios şi vîscos, cu punct de fierbere 71—73°C la 0,01 mm Hg, solubil în etanol şi metanol anhidru, insolubil în apă.

Avantajele invenţiei sînt:

— se obţine un produs ce constituie materia primă la obţinerea 3, 4, 5-trimetilfenolului;

— pentru obţinere se pot utiliza ca materii prime fracţiuni de ţiţei şi de gudroane de la distilarea cărbunilor;

— se poate lucra atît cu aer, cît şi cu oxigen;

— se obţin randamente de 45%.

Dosar nr.: 89585 Int. Cl².: C 07 C 179/02
Data înregistrării: 03.03.1977 Titular: Combinatul petrochimic-Brazi
Data publicării: 30.05.1980

DOREL RADU

Caracteristici stereochimice ale structurilor vitroase

C.Z.661.1;541.63

Pentru formarea sticlelor un rol esențial îl au elementele formatoare de rețea care determină tipul de unitate structurală și elementele din punți care impun modul de legare a acestora. Pe baza unor considerente de ordin geometric și energetic, în acest articol se calculează valorile limită, precum și valorile medii ale unghiurilor ce caracterizează structura unor sticle simple. Valorile teoretice astfel calculate sînt comparate cu datele experimentale.

The network-forming elements which determine the type of structural units and the bridging elements which determine the way these are linked play an essential role in glass formation. In the present paper, calculations are made of the limit and average values of the angles featured by the structure of some simple glasses, based on geometry and energy related concepts. The results of these calculations are compared with the experimental values.

При стеклообразовании первостепенную роль играют сшивающие элементы, определяющие тип структурной ячейки, а также мостичные элементы от которых зависит природа мостов. На основе геометрических и энергетических соображений в статье расчитываются пределные значения, а также средние значения параметров, характеризующих структуру простых стекол. Расчетные, теоретические величины сравниваются с экспериментальными данными.

În ultimii ani, dat fiind interesul științific și practic pe care îl prezintă starea vitroasă, cercetările în acest domeniu sînt tot mai numeroase. Elucidarea unor probleme legate de structură [1], ca și posibilitățile oferite de teoria polimeră a stării vitroase, de a corela unele proprietăți ale sticlelor cu structura lor [2, 3, 4], oferă noi căi de abordare a problemelor legate de particularitățile acestei clase de substanțe.

Pentru structura polimeră a sticlelor, modul în care se realizează legătura dintre unitățile structurale specifice sticlelor — în majoritatea cazurilor poliedre de coordinare de tipul $[FP_3]$ sau/și $[FP_4]$ — are importanță esențială nu numai asupra aspectului legăturii chimice, ci și în ceea ce privește valorile unghiurilor dintre legăturile chimice caracteristice structurii vitroase. În ultimă instanță, valorile acestora — ca și natura legăturilor chimice din sticle — sînt determinate de structura electronică a elementelor angrenate în interacțiune chimică: F—elementul formator, P—elementul din punte.

În acest articol se prezintă o modalitate de estimare a valorilor unghiurilor din punțile caracteristice unor sticle simple.

Dr. ing. DOREL RADU, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Structura chimică a sticlelor

Studiul structurilor vitroase trebuie să se facă luînd în calcul următoarele aspecte:

— numărul, natura și așezarea relativă a elementelor componente sau, cu alte cuvinte, stereochimia structurii vitroase;

— natura și tăria legăturilor chimice realizate între elementele componente;

— tipul, tăria și numărul de legături (interacțiuni) secundare.

Caracterizarea structurilor vitroase în această manieră este, desigur, dificil de realizat chiar pentru unele sticle simple, dar, dată fiind importanța fiecărui aspect menționat la apariția sticlelor, ca și la stabilirea valorilor proprietăților, este necesar să se țină cont de toți acești factori atunci cînd se studiază formarea și proprietățile lor.

Este de precizat că abordarea diferitelor aspecte legate de structura chimică a sticlelor dispune deja de instrumente de calcul pentru obținerea unor rezultate (semi)cantitative. Este astfel vorba de teoria electronică a sistemului periodic, teoria hibridizării și teoria grupurilor care pot conduce la informații directe privind stereochimia la distanțe scurte. Folosirea unor elemente de statistică matematică poate pune în evidență date privind ordinea la distanță.

Este posibil să se studieze cantitativ legăturile chimice care apar în sticle, precum şi interacţiunile secundare (de exemplu de tip dipol—dipol etc.).

Desigur, pusă în acest mod, problema apariţiei structurilor vitroase nu poate să primească un răspuns simplu, fiecare caz urmînd să fie tratat în parte, comună rămînînd doar metodologia de cercetare şi criteriile generale care trebuie respectate.

2. Legarea poliedrelor de coordinare în cadrul structurilor vitroase

Pe baza structurii electronice a elementelor se pot stabili numerele de coordinare, respectiv, tipul poliedrului de coordinare al unui element formator de reţea dat, F, în raport cu un alt element dat P, din punte [5]. În cele ce urmează se vor determina posibilităţile de legare a celor mai uzuale poliedre de coordinare din punct de vedere steric, evidenţiindu-se astfel importanţa pe care o au numerele de coordinare (N.C.) ale elementelor de tip F şi P în sticle.

Se vor lua în discuţie poliedrele de coordinare specifice numerelor de coordinare de la 3 la 6, acestea fiind cazurile uzuale întîlnite în majoritatea sticlelor. Legarea acestor poliedre de coordinare se poate face în trei moduri: prin intermediul unui vîrf, prin intermediul a două vîrfuri (o muchie) sau a trei vîrfuri (o faţă). Numărul de posibilităţi de legare a două poliedre de acelaşi fel este redat în tabelul 1. Tot în tabelul 1 se calculează şi probabilitatea de a

Tabelul 1

POSIBILITĂŢI DE LEGARE A DIFERITELOR POLIEDRE DE COORDINARE

N.C.	Nr. de posibilităţi de legare a poliedrelor de coordinare prin:			Nr. total de cazuri	Probabilitatea ca legarea poliedrelor să se facă prin;		
	vîrfuri	muchii	feţe		vîrfuri	muchii	feţe
3	3^2	3^2	2^2	22	0,41	0,41	0,18
4	4^2	6^2	4^2	68	0,23	0,54	0,23
5	5^2	9^2	6^2	142	0,17	0,58	0,25
6	6^2	12^2	8^2	244	0,15	0,59	0,26

se efectua legarea a două poliedre de coordinare dat într-un anumit fel. Această probabilitate este dată — în accepţiune statistică — de raportul dintre numărul de cazuri posibile pentru a se efectua legarea într-un anumit mod şi numărul total de posibilităţi de legare a celor două poliedre.

Se observă din tabelul 1 că pentru tetraedre cea mai mare posibilitate de legare este dată de legarea prin muchii, ceea ce nu se verifică practic decît pentru un număr mic de sticle simple, dintre care nici una oxidică. (Acest caz se regăseşte în sticla SiS_2 [1]).

Această observaţie scoate în evidenţă faptul că nu se pot trage concluzii definitive pe baza modelului simplu care s-a propus, fiind necesar să se ia în considerare şi alte elemente care să reflecte stabilitatea energetică proprie fiecărui mod de legare. Astfel, în cele trei moduri de legare luate în discuţie distanţele dintre elementele formatoare de reţea proprii celor două tetraedre sînt diferite şi, de aici, diferită va fi şi repulsia lor, deci gradul de tensionare al legăturii.

Tabelul 2

N. C.	3	4	5	6	Obs.
Scăderea relativă a dist.	0,50	0,58	0,63	0,71	Pentru N.C. 5 şi 6 valorile din tabel sînt medii, fiind posibile mai multe modalităţi de legare a poliedrelor

În acest sens, tabelul 2 arată apropierea relativă a elementelor formatoare de reţea în cazul poliedrelor de coordinare caracteristice numerelor de coordinare de la 3 la 6 în cazul legării lor prin muchii, în raport cu cazul legării prin vîrfuri.

Din tabelul 2 se observă că legarea a două triunghiuri sau tetraedre printr-o muchie conduce la cea mai mare apropiere a formatorilor de reţea, în raport cu alte poliedre de coordinare. De aici se poate trage concluzia că, deşi din punct de vedere steric legarea acestor poliedre de coordinare se face cel mai probabil prin muchii, în realitate această legare se va face prin intermediul vîrfurilor, deoarece în acest caz tensionarea legăturii este mai mică.

3. Stabilirea unghiurilor limită între două unităţi structurale

Deoarece pentru formarea structurii polimere a sticlelor, în majoritatea cazurilor, se unesc unităţi structurale de tipul $[FP_3]$ şi/sau $[FP_4]$ prin intermediul vîrfurilor, prezintă interes problema stabilirii unghiurilor care se formează între două astfel de unităţi structurale, cu alte cuvinte a unghiurilor din punţi. Se reţine ideea că planul FPF trebuie să fie plan de simetrie pentru cele două triunghiuri sau tetraedre, conform cu principiul stabilităţii energetice maxime al lui P a u l i n g [6]. În fiecare din cele trei cazuri posibile prezentate în figura 1, unghiul FPF poate lua valori între două limite: 180° şi unghiul-limită minim, care se poate calcula din considerente geometrice (acest unghi se defineşte ca unghiul format în cazul în care cele două poliedre de coordinare au în contact mai mult de un singur element P).

Calculînd aceste valori minime, se obţine pentru cele trei cazuri:

— în cazul în care unei muchii a unui tetraedru îi corespunde o faţă a celuilalt tetraedru care participă la legătură, unghiul din puntea FPF este:

$1/2\,(180-109°28') + \arccos(1/\sqrt{3}) + \arccos(2\sqrt{2}/3) = 109°28'$ (fig. 1, *a*);

— în cazul în care cele două tetraedre sînt faţă în faţă prin intermediul cîte unei feţe, unghiul FPF este dat de:

$2\arcsin(1/\sqrt{3}) + 2\arccos(2\sqrt{2}/3) = 109°28'$ (fig. 1, *b*);

— în cazul în care cele două tetraedre sînt faţă în faţă prin intermediul cîte unei muchii, unghiul FPF este dat de:

$2.(180-109°28').\ (1/2) + 60° = 130°32'$ (fig. 1, *c*).

În toate cele trei cazuri s-a considerat că unghiul PFP este dat de valoarea lui teoretică, 109°28'.

Tabelul 3

VALORILE UNGHIURILOR FPF ÎN CAZUL CÎND UNITĂȚILE STRUCTURALE SÎNT TETRAEDRELE

Aranjamentul	I.a.	I.b.	I.c.	M. aritmetică	M. ponderată
Unghiul minim	109,5°	109,5°	130,5°	116,5°	114,66°
Unghiul maxim	180°	180°	180°	180°	180°
Unghiul mediu	144,75°	144,75°	155,25°	148,25°	147,33°

Aceste calcule scot în evidență faptul că unghiurile din punțile caracteristice structurilor vitroase constituite din elemente structurale cu N.C.=4 pot varia între 109°28′ și 180°.

Plecînd de la acest considerent de ordin steric, se poate calcula valoarea medie a unghiului din punți, în cazul în care elementul structural din sticle este tetraedrul, efectuîndu-se media aritmetică simplă între valorile extreme sau calculînd o valoare medie ponderată care să țină cont de numărul de posibilități de apariție a fiecărui aranjament prezentat în figura 1. Numărul de aranjamente în cele trei cazuri luate în discuție este 2.3^2, 3^2 și, respectiv, 3^2. Datele centralizate sînt prezentate în tabelul 3.

În cazul în care unitatea structurală este triunghiul (cazul sticlelor oxidice cu B, Se, As, etc.) valoarea maximă a unghiului din punți este 180°, iar cea minimă este 90°, cînd triunghiurile unite printr-un vîrf sînt două plane perpendiculare, și 120°, în cazul în care se află în același plan. În aceste două cazuri valorile medii sînt 135° și, respectiv, 150°.

Trebuie remarcat faptul că, datorită caracterului mai dezordonat al structurilor vitroase în raport cu cele cristaline, pentru unghiurile din punți se pot regăsi toate valorile cuprinse între cele două extreme. Distribuția lor statistică are o bază reală, fapt pus în evidență de determinările experimentale, în special cele de difracție a razelor X [7]. Pentru comparație, în tabelul 4 sînt indicate valorile unghiurilor din punți (*FPF*) pentru o serie de sticle oxidice.

Tabelul 4

VALORILE UNGHIURILOR MEDII DIN PUNȚILE UNOR STICLE SIMPLE

Sticla	SiO_2	GeO_2	P_2O_5	B_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	SeO_2
Valoarea unghiului FPF	144°	138°	128°	130°	126°	122°	125°
Sursa bibliografică	[1]	[5]	[1]	[1]	[5]	[5]	[1]

Abaterile valorilor medii ale unghiurilor din punțile unor sticle de la cele teoretic determinate arată că luarea în considerare doar a factorului steric nu este suficientă, structura electronică a diferitelor elemente *F* și *P* implicînd unele particularități ale legăturilor de care trebuie să se țină seamă.

4. Concluzii

Plecînd de la cunoștințele actuale privind structura chimică a sticlelor, s-au stabilit din considerente stereochimice și statistice valorile între care pot

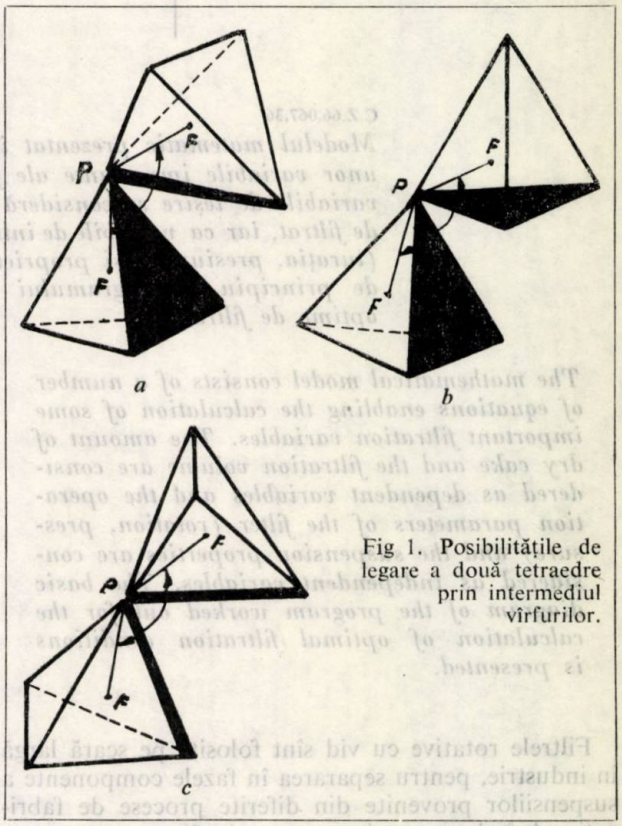


Fig 1. Posibilitățile de legare a două tetraedre prin intermediul vîrfurilor.

varia unghiurile din punțile care determină structura polimeră a sticlelor. Ținînd cont de posibilitățile de legare a unităților structurale specifice stării vitroase, precum și de stabilitatea energetică relativă a acestor legături, s-au putut calcula valorile unghiurilor din punți pentru o serie de sticle simple.

Limitele de variație găsite pentru unghiurile din punți evidențiază faptul că numai anumite elemente pot asigura — pe baza structurii lor electronice — aceste valori, deci și structuri vitroase.

Într-un alt articol se vor face precizări asupra structurii electronice a elementelor de tip *F* și *P* care pot să asigure formarea și legarea unităților structurale caracteristice sticlelor.

Bibliografie

1. BALTĂ, P., BALTĂ, E. Introduction to the physical chemistry of the vitreous state", Ed. Academiei R.S.R. and Abacus Press, Anglia, 1976.
2. BALTĂ, P, RADU, D. Materiale de construcții, **6**, nr. 4, 1976.
3. BALTĂ, P., RADU, D. Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977.
4. BALTĂ, P., RADU, D. Rev. chim., **29**, nr. 2, 1978.
5. NEGOIU, D. Tratat de chimie anorganică, I, Ed. tehnică, București, 1978.
6. PAULING, L. Chimie generală, Ed. științifică, București, 1970.
7. WARREN, B., E. Comunicare la a 5-a Conferință unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.

Intrat în redacție: 10.X.1980

RADU ZAMFIRACHE
ADINA NICULĂESCU
EUGEN DACIN

Model matematic și program de calcul pentru filtrele rotative cu vid

C.Z.66.067.36

Modelul matematic prezentat în lucrarea de față permite calculul unor variabile importante ale filtrării pe filtre rotative cu vid. Ca variabile de ieșire se consideră cantitatea de turtă uscată și debitul de filtrat, iar ca variabile de intrare mărimile de operare ale filtrului (turația, presiunea) și proprietățile suspensiei. Se prezintă schema de principiu a programului elaborat pentru calculul condițiilor optime de filtrare.

The mathematical model consists of a number of equations enabling the calculation of some important filtration variables. The amount of dry cake and the filtration volume are considered as dependent variables and the operation parameters of the filter (rotation, pressure) and the suspension properties are considered as independent variables. The basic diagram of the program worked out for the calculation of optimal filtration conditions is presented.

Предлагается математическая модель, состоящая из уравнений, позволяющих расчитывать главные параметры фильтрации. В качестве зависимых переменных принимаются количество сухого продукта и объем фильтрата, а независимыми переменными являются параметры оперирования фильтром (число оборотов, давление) и свойства суспензии. Изложена принципиальная схема программы, разработанной для расчета оптимальных условий фильтрации.

Filtrele rotative cu vid sînt folosite pe scară largă în industrie, pentru separarea în fazele componente a suspensiilor provenite din diferite procese de fabricație. Avînd o capacitate mare de filtrare acestea se aplică avantajos acolo unde sînt disponibile continuu cantități mari de suspensie cu conținut ridicat de substanță solidă.

Pentru calculul performanțelor unui filtru cu tambur rotativ sau pentru alegerea regimului de operare, care să asigure performanțele dorite, trebuie cunoscute relațiile funcționale dintre parametrii de lucru. Ecuația sau sistemul de ecuații care corelează acești parametri formează modelul matematic al filtrului. Ca măsură a performanțelor filtrului se consideră de obicei productivitatea acestuia exprimată în kilograme de turtă uscată, obținută pe metru pătrat de suprafață de filtrare și oră, iar mărimile de operare reglabile într-un anumit domeniu și proprietățile suspensiei constituie variabilele de intrare ale modelului.

Prezentarea modelului matematic

Separarea suspensiilor pe filtre rotative sub vid cu funcționare continuă poate fi analizată ca o filtrare la presiune constantă și decurge ca un proces ciclic format din mai multe faze, care se succed: filtrarea, spălarea, uscarea și descărcarea. Orice porțiune suficient de mică de pe suprafața tamburului care se rotește poate fi considerată ca un filtru elementar cu funcționare discontinuă care se deplasează pe o curbă închisă și pe care grosimea stratului de precipitat crește în timpul filtrării de la zero la valoarea maximă.

În figura 1 se prezintă schematic modul de lucru al filtrului rotativ cu vid. Ecuațiile de bază necesare

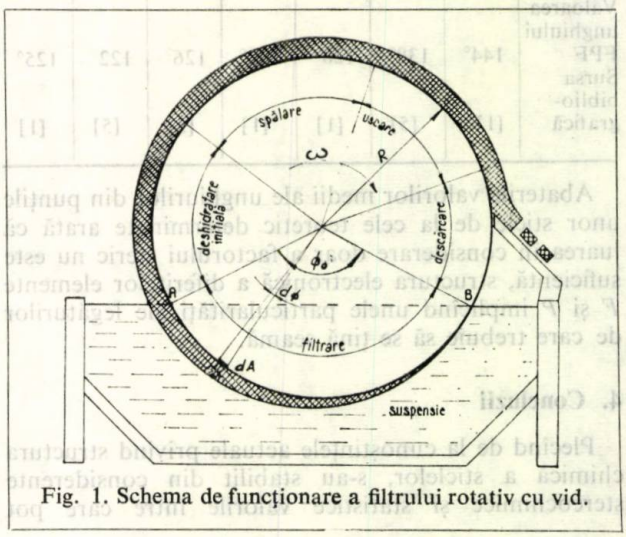


Fig. 1. Schema de funcționare a filtrului rotativ cu vid.

Ing. RADU ZAMFIRACHE, ing. ADINA NICULĂESCU și ing. EUGEN DACIN, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării – Ploiești.

deducerii corelațiilor între parametrii de lucru ai filtrului rotativ cu vid pot fi grupate astfel:

— ecuația de viteză a procesului de filtrare;

— ecuațiile de bilanț material;

— ecuații empirice care redau dependența de presiune a unor parametri care caracterizează rezistența hidraulică a turtei formate în timpul filtrării.

La elaborarea acestui model matematic nu s-au inclus relații de calcul pentru procesele de spălare și uscare, considerîndu-se ca măsură a performanțelor filtrului productivitatea exprimată în kilograme de turtă uscată pe metru pătrat de suprafață de filtrare și oră (kg/m²h).

Ecuația de viteză a procesului de filtrare are la bază ecuația lui Darcy [1] stabilită pentru curgerea fluidelor prin medii poroase cu modificările propuse de Ruth [2] și Carman [3]. Forma cea mai cunoscută a acestei ecuații, numită și ecuația diferențială fundamentală a filtrării cu formare de precipitat necompresibil, este:

$$\frac{dv}{A\,dt} = \frac{\Delta P}{\eta\left(R_m + rc\,\frac{V}{A}\right)} \tag{1}$$

în care:

V este volumul filtratului, m³;

A — aria de filtrare, m²;

t — timpul de filtrare, s;

ΔP — diferența de presiune, N/m²;

r — rezistență specifică a precipitatului format, m/kg;

η — viscozitatea filtratului, kg/m.s;

R_m — rezistența mediului de filtrare, m^{-1};

c — masa substanțelor solide uscate ce se depun la trecerea prin suprafața filtrului a 1 m³ de filtrat, kg/m³.

Valoarea lui c se obține din ecuația bilanțului de materiale al procesului de filtrare.

Dacă se notează cu w masa solidelor uscate ce se depun pe unitatea de suprafață și cu v volumul de filtrat obținut pe unitatea de suprafață, bilanțul de materiale al procesului de filtrare poate fi scris sub forma:

$$\frac{w}{x} = \rho v + \frac{w}{x_p} \tag{2}$$

unde:

x — concentrația solidelor în suspensie, fracție în greutate;

x_p — concentrația solidelor în precipitatul format, fracție în greutate;

ρ — greutatea specifică a filtratului, kg/m³.

Rezolvînd funcție de w se obține:

$$w = \frac{\rho x}{1 - \frac{x}{x_p}}\, v = cv \tag{3}$$

unde:

$$c = \frac{\rho x}{1 - \frac{x}{x_p}} = \frac{\rho x}{1 - mx} \tag{4}$$

$m = \frac{1}{x_p}$ este masa precipitatului umed raportată la unitatea de substanță solidă conținută în el.

Masa solidelor uscate depuse pe unitatea de suprafață, w, poate fi corelată cu porozitatea medie ε și grosimea h a precipitatului format, prin relația:

$$w = \rho_s (1 - \varepsilon) h \tag{5}$$

în care ρ_s este greutatea specifică a fazei solide, kg/m³.

Porozitatea medie ε și concentrația solidelor în precipitatul format x_p sînt corelate prin relația:

$$x_p = \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\rho_s (1 - \varepsilon) + \rho\varepsilon} \tag{6}$$

Din relațiile (5) și (6) se obține:

$$h = aw \tag{7}$$

în care:

$$a = \frac{\frac{\rho_s}{\rho}(1 - x_p) + x_p}{\rho_s x_p} \tag{8}$$

sau ținînd seama de (4):

$$h = \frac{x\left[\frac{\rho_s}{\rho}(1 - x_p) + x_p\right]}{\frac{\rho_s}{\rho}(x_p - x)} \cdot v \tag{9}$$

Din ecuația (7) se poate observa că h variază liniar cu w atunci cînd concentrația solidelor în precipitatul format x_p este constantă. Acest lucru se întîmplă cînd filtrarea se face sub diferență constantă de presiune.

Dacă filtrarea are loc la presiune constantă și presupunînd că ceilalți termeni ai ecuației (1) sînt, de asemenea, constanți, după separarea variabilelor și integrarea acestei ecuații între limitele 0 la V și 0 la t se obține:

$$V^2 + \frac{2R_m A}{rc} V = \frac{2 \cdot \Delta P \cdot A^2}{\eta rc} t \tag{10}$$

Rezolvînd ecuația (10) și raportînd volumul total de filtrat la suprafața de filtrare se obține volumul de filtrat v ce trece în timpul t pe unitatea de suprafață:

$$v = -\frac{R_m}{rc} + \sqrt{\left[\frac{R_m}{rc}\right]^2 + \frac{2\Delta Pt}{\eta rc}} \tag{11}$$

Ecuațiile filtrării cu forme de precipitat prezentate sînt stabilite pentru precipitate necompresibile. În practică, majoritatea suspensiilor formează precipitate mai mult sau mai puțin compresibile pentru care mărirea presiunii aplicate are ca efect o scădere a porozității precipitatului și implicit o creștere a rezistenței opuse curentului de lichid. Variația rezistenței specifice a precipitatului cu presiunea, se exprimă de obicei prin relații empirice. Există mai multe forme ale acestor ecuații, dar mai importante din punct de vedere practic sînt următoarele două [4—7]:

$$r = r_0\,\Delta p^n \tag{12}$$

$$r = \alpha + \beta \Delta p^{n'} \tag{13}$$

în care: r_0, α, β, n și n' sînt constante care se determină experimental.

Deoarece porozitatea și implicit rezistența specifică a unui precipitat compresibil nu sînt identice pentru diferitele lui straturi (în apropierea membranei filtrante porozitatea scade, iar rezistența specifică crește) se definește o valoare medie pentru rezistența specifică:

$$\bar{r} = \frac{\Delta P}{\int_0^{\Delta P} \frac{\mathrm{d}(\Delta P)}{r}} \tag{14}$$

sau înlocuind pe r cu valoarea din relația (12) se obține:

$$\bar{r} = (1 - n)\, r_0\, (\Delta P)^n \tag{15}$$

Din ecuația (15) rezultă că rezistența specifică medie a precipitatului este funcție doar de presiunea aplicată ΔP. Se știe însă că rezistența specifică se modifică în limite destul de mari cu schimbarea concentrației suspensiei [4, 6, 7]. Concentrația suspensiei, x, este cuprinsă în ecuațiile menționate în mărimea c. Pentru a evita erorile în rezultate trebuie să se ia în calcul valorile rezistenței specifice determinate din experiențe cu suspensii avînd aceeași concentrație cu cea a suspensiei care se separă pe filtrul industrial.

Tiller și Shirato [8] au arătat că debitul de filtrat prin stratul de precipitat nu este totdeauna constant. Acest lucru este valabil numai pentru suspensii diluate dar nu și pentru cele concentrate la care debitul de filtrat la ieșirea în strat nu mai este egal cu cel de la intrare. Astfel, dacă se diferențiază ecuația (3) se obține:

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{1 - mx}{\rho x}\right) \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} - \frac{w}{\rho} \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} \tag{16}$$

În ecuația (16), dacă m este constant, atunci $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}$ este proporțional cu viteza de depunere a solidului $\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}$. S-a constatat însă că m variază destul de mult în primele momente ale filtrării [7, 8]. Aceste variații vor fi cu atît mai mari cu cît concentrația x a suspensiei care este un factor multiplicativ a lui m este mai mare. Pentru suspensii foarte concentrate valoarea lui c calculată cu ecuația (4) se poate corecta folosind următoarea relație [10]:

$$c_{\text{corectat}} = \frac{1}{\frac{1}{c} - \frac{1}{\rho_s} - (m-1)\rho} \tag{17}$$

Plecînd de la ecuațiile prezentate pot fi obținute relațiile analitice pentru calculul productivității filtrului rotativ în funcție de variabilele de operare reglabile într-un anumit domeniu și proprietățile suspensiei.

Se consideră un filtru rotativ cu tamburul de rază R și lungime L (fig. 1). Unghiul de scufundare al tamburului în cuva de suspensie (submergența) se notează cu $\varnothing_0$.

Volumul de filtrat, V_F (m³), obținut din secțiunea AB la o singură trecere în timpul $t = \varnothing_0/\omega$ (ω fiind viteza unghiulară în rad/s) va fi:

$$V_F = \int v\, \mathrm{d}A \tag{18}$$

unde:

$\mathrm{d}A = RL\mathrm{d}\varnothing$

v — volumul de filtrat obținut în timpul t pe unitatea de suprafață (m³/m²) obținut cu ecuația (11).

Înlocuind în ecuația (18) se obține:

$$V_F = \int_0^{\Phi_0} \left[-\frac{R_m}{rc} + \sqrt{\left(\frac{R_m}{rc}\right)^2 + \frac{2\Delta P \Phi_0}{\eta\, rc\, \omega}} \right] RL\mathrm{d}\varnothing \tag{19}$$

Debitul de filtrat obținut pe întreaga circumferință a tamburului Q, ținînd cont că debitul de filtrat prin secțiunea AB într-o perioadă de rotație de $2\pi/\omega$ secunde este Q_F, va fi:

$$Q = Q_F \frac{2\pi}{\varnothing_0} \frac{\omega V_F}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\varnothing_0} = \frac{\omega V_F}{\varnothing_0} \tag{20}$$

sau:

$$Q = \frac{\omega\, RL}{\varnothing_0} \int_0^{\varnothing_0} \left[-\frac{R_m}{rc} + \sqrt{\left(\frac{R_m}{rc}\right)^2 + \frac{2\Delta P \varnothing_0}{\eta rc\omega}} \right] \mathrm{d}\varnothing \tag{21}$$

Rezolvînd integrala și rearanjînd termenii, se obține:

$$Q = \frac{RL\omega}{rc} \sqrt{R_m^2 + \frac{2rc\Delta P \varnothing_0}{\eta\omega}} - \frac{RL\omega R_m}{rc} \tag{22}$$

Într-o serie de cazuri în relațiile menționate se poate neglija rezistența membranei de filtrare R_m. De obicei raportul R_m/r are valori în limitele 0,05—0,5 [11]. Dacă pînza de filtrare a fost bine aleasă și ținînd cont de condițiile concrete (precipitatul format este gros și dens, iar puritatea filtratului nu este importantă) R_m se poate neglija.

În aceste condiții ecuația (22) poate fi scrisă:

$$Q = \frac{RL\omega}{rc} \sqrt{\frac{2rc\Delta P \varnothing_0}{\eta\omega}} = RL \sqrt{\frac{2 \cdot \omega \cdot \Delta P \varnothing_0}{\eta rc}} \tag{23}$$

Unii autori [7, 9, 11] consideră că pentru calculul productivității filtrului rotativ este necesar să se țină seama de presiunea hidrostatică exercitată de suspensia din cuva filtrului care modifică valoarea lui ΔP. De obicei, nivelul suspensiei în cuvă fiind mai scăzut decît nivelul filtratului din canalele de colectare (exceptînd filtrele cu submergența mai mare de 0,5) se poate considera că ΔP este constantă fără a face o eroare prea mare.

Dacă se ia în considerare ecuația (3), cantitatea de turtă uscată, W, în kg/s va fi:

$$W = cQ = RL \sqrt{\frac{2\omega \Delta P\, c\, \varnothing_0}{\eta r}} \tag{24}$$

Ecuația (26) mai poate fi scrisă ținînd cont că $\omega = 2\pi n$ și $n = \frac{1}{T_c}$ (n este turația tamburului în ture pe secundă, iar T_c este timpul în care acesta efectuează o rotație completă) în forma:

$$W = RL \sqrt{\frac{8\pi^2 \Delta P\, c}{\eta r} \frac{t}{T_c^2}} \tag{25}$$

Notînd raportul $\frac{t}{T_c} = B$ (B fiind fracția din ciclu în care are loc filtrarea), se obține:

$$W = 2\pi RL \sqrt{\frac{2\Delta PcB}{\eta r T_c}} \tag{26}$$

Productivitatea filtrului rotativ, G, exprimată în kg/m²s va fi:

$$G = \frac{2\pi RL \sqrt{\frac{2\Delta P.c.B}{\eta r T_c}}}{2\pi RL} = \sqrt{\frac{2\Delta PcB}{\eta r T_c}} \tag{27}$$

În procesul de lucru al filtrului rotativ are loc o înfundare treptată a porilor pînzei de filtrare de către particulele fine din suspensie ceea ce duce la micșorarea continuă a vitezei de filtrare și deci a productivității filtrului care trebuie periodic oprit pentru spălarea pînzei. În practica industrială alegerea pînzei de filtrare este aproape totdeauna un compromis între valoarea solidului pierdut prin pori și reducerea eficacității de filtrare cauzată de înfundarea porilor pînzei.

Colmatarea porilor pînzei de filtrare poate fi caracterizată fie prin scăderea productivității filtrului în timp, fie prin scăderea grosimii turtei depusă pe filtru. Această scădere se poate exprima printr-o funcție exponențială de forma [16]:

$$f(n) = \frac{W_n}{W_0} = \frac{h_n}{h_0} = e^{-Dn} \tag{28}$$

în care:

W_n și h_n este cantitatea de turtă uscată îndepărtată pe 1 m² de suprafață de filtrare la o rotație (kg/m² rev), respectiv grosimea turtei (m) după n rotații ale tamburului;

W_0 și h_0 — cantitatea de turtă uscată îndepărtată de pe 1 m² de suprafață de filtrare la o rotație (kg/m² rev), respectiv grosimea turtei (m) după prima rotație a tamburului;

D — coeficient experimental.

Curbele scăderii grosimii turtei sau a productivității filtrului pot avea aspectul din figura 2. S-a dovedit experimental că două curbe obținute în condiții extreme au aceeași alură cu condiția ca umiditatea turtei să nu difere mult la diferite grosimi ale ei [16]. În acest caz se poate considera că orice curbă cuprinsă între ele și obținută în aceleași condiții va avea aceeași alură.

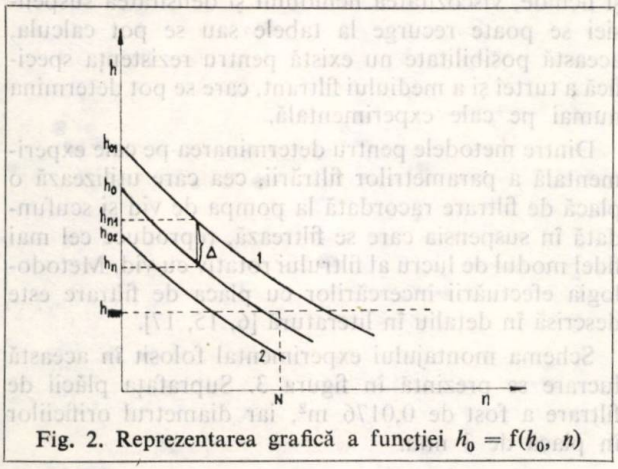


Fig. 2. Reprezentarea grafică a funcției $h_0 = f(h_0, n)$

Dacă se consideră că cele două curbe din figura 2 au fost obținute experimental la turația minimă a tamburului (curba 1), respectiv la o turație apropiată de cea maximă (curba 2), ecuația unei curbe oarecare cuprinsă între ele va fi:

$$h_n = h_{n_1} - \Delta = h_{n_1} - (h_{0_1} - h_0) \tag{29}$$

Ținînd cont că:

$$h_{n_1} = h_{0_1} f(n) \text{ și } h_{0_1} = h_{max} \tag{30}$$

se obține:

$$h_n = h_0 + h_{max}\,[f(n) - 1] \tag{31}$$

În mod analog poate fi obținută și productivitatea filtrului după n rotații ale tamburului.

Filtrarea se întrerupe atunci cînd grosimea turtei ajunge la h_{min}, adică la grosimea minimă care mai poate fi răzuită de cuțitul de curățat, pentru a putea fi spălată pînza de filtrare. Numărul de rotații N pînă la întrerupere se poate afla punînd în ecuația (31) condiția $h_n = h_{min}$:

$$N = -\frac{1}{D} \ln \frac{h_{max} + h_{min} - h_0}{h_{max}} \tag{32}$$

Într-o formă generală dependența funcțională redată de ecuația (28) poate fi pusă sub următoarea formă:

$$h_n = f(h_0, n) \tag{33}$$

sau:

$$W_n = f(W_0, n) \tag{34}$$

Cantitatea totală de turtă se obține prin însumarea cantităților produse la fiecare rotație:

$$W_{tot} = \int_0^N f(W_0, n)\, dn \tag{35}$$

Productivitatea medie a filtrului (kg/m²s) pentru un ciclu de lucru (timpul de filtrare plus timpul de staționare necesar spălării pînzei) va fi:

$$G_{med} = \frac{\int_0^N f(W_0, n)\, dn}{NT_c + T_{st}} \tag{36}$$

unde:

T_{st} = timpul de staționare necesar spălării pînzei.

Dacă se consideră că w este masa turtei uscate ce se obține pe unitatea de suprafață filtrantă la o rotație completă a tamburului (T_c) în kg/m² rev, productivitatea (kg/m²h) va fi, ținînd seama de ecuația (7):

$$G = \frac{h}{a \cdot T_c} \tag{37}$$

Pentru productivitatea filtrului s-a obținut anterior relația (27) care se pune sub forma:

$$G = \frac{A}{T_c} \tag{38}$$

unde:

$$A = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P \cdot c \cdot B}{\eta \cdot r}} \tag{39}$$

Din ecuaţiile (37) şi (38) se obţine:

$$T_c = \frac{h^2}{a^2 A^2} \tag{40}$$

Înlocuind ecuaţia (40) în (36) şi ţinînd cont de ecuaţia (31), productivitatea medie a filtrului va fi:

$$G_{med} = \frac{aA^2 \int_0^N [h_0 + h_{max}(e^{-Dn} - 1)]\, dn}{Nh_0^2 + a^2 A^2 T_{st}} \tag{41}$$

Rezolvînd integrala se obţine:

$$G_{med} = \frac{aA^2 \left[(h_0 - h_{max}) N - \frac{h_{max}}{D}(e^{-Dn} - 1)\right]}{Nh_0^2 + a^2 A^2 T_{st}} \tag{42}$$

Înlocuind aici pe N cu valoarea lui din ecuaţia (32) şi făcînd unele transformări, relaţia de calcul a productivităţii medii a filtrului rotativ va fi:

$$G_{med} = \frac{aA^2 \left[(h_0 - h_{max})\left(-\frac{1}{D}\ln\frac{h_{max} + h_{min} - h_0}{h_{max}}\right) + \left(\frac{H_0 - H_{min}}{D}\right)\right]}{h_0^2 \left[-\frac{1}{D}\left(\ln\frac{h_{max} + h_{min} + h_0}{h_{max}}\right)\right] + a^2 A^2 T_{st}} \tag{43}$$

Din ecuaţia (27) se poate observa că productivitatea filtrului creşte odată cu micşorarea ciclului de lucru, adică cu mărirea vitezei de rotaţie a tamburului. Mărirea vitezei de rotaţie este totuşi limitată de grosimea minimă a turtei la care aceasta mai poate fi desprinsă de pe tambur. Această grosime minimă depinde de proprietăţile turtei şi de construcţia dispozitivului de îndepărtare a acesteia. Aflarea grosimii minime a turtei se rezolvă pentru fiecare caz în parte pe cale experimentală.

În majoritatea cazurilor productivitatea creşte cu mărirea vidului. Excepţie fac turtele puternic compresibile pentru care există o presiune optimă de lucru la care productivitatea este maximă.

Variaţia adîncimii de imersare nu se utilizează prea des în practică din cauza faptului că aceasta ar necesita

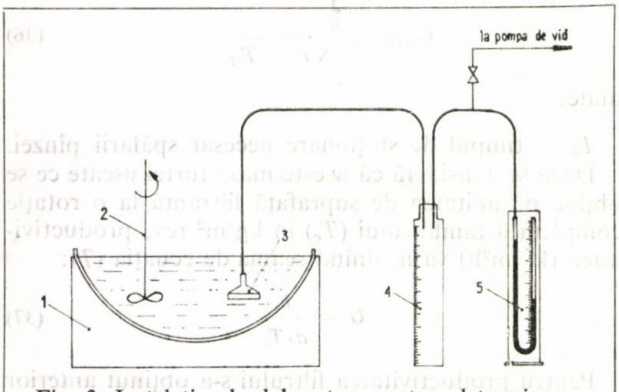


Fig. 3. Instalaţie de laborator pentru determinarea parametrilor filtrării:
1 — vas cu suspensie; *2* — mixer; *3* — element filtrant; *4* — cilindru de măsură; *5* — manometru.

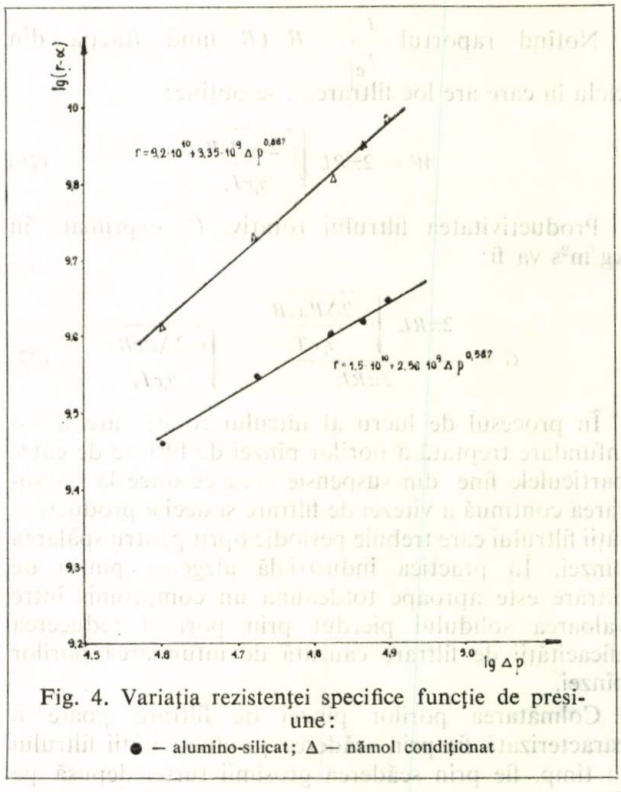


Fig. 4. Variaţia rezistenţei specifice funcţie de presiune:
● — alumino-silicat; Δ — nămol condiţionat

reglarea secţiunilor în care se aplică vacuumul. De obicei se lucrează la o imersare de 30—40% care poate fi variată în limite mici cu ajutorul unui deversor.

Productivitatea medie zilnică a filtrului rotativ în condiţiile colmatării mediului filtrant poate fi mărită prin creşterea vitezei de rotaţie a tamburului dar prin aceasta se micşorează grosimea turtei şi scade durata de funcţionare continuă a filtrului. În mod corespunzător durata totală de staţionare pentru spălarea pînzei creşte şi în consecinţă productivitatea medie zilnică scade. Este evident că pentru fiecare caz există o viteză optimă de rotaţie a tamburului căreia îi corespunde o grosime a turtei cu care se realizează cea mai mare productivitate medie zilnică.

Utilizarea în scopuri practice a ecuaţiilor prezentate este condiţionată de cunoaşterea valorilor coeficienţilor experimentali care caracterizează rezistenţele hidraulice ale turtei şi mediului filtrant. Dacă pentru obţinerea unor valori cum ar fi densitatea fazei solide şi lichide, viscozitatea lichidului şi densitatea suspensiei se poate recurge la tabele sau se pot calcula, această posibilitate nu există pentru rezistenţa specifică a turtei şi a mediului filtrant, care se pot determina numai pe cale experimentală.

Dintre metodele pentru determinarea pe cale experimentală a parametrilor filtrării, cea care utilizează o placă de filtrare racordată la pompa de vid şi scufundată în suspensia care se filtrează, reproduce cel mai fidel modul de lucru al filtrului rotativ cu vid. Metodologia efectuării încercărilor cu placa de filtrare este descrisă în detaliu în literatură [6, 15, 17].

Schema montajului experimental folosit în această lucrare se prezintă în figura 3. Suprafaţa plăcii de filtrare a fost de 0,0176 m², iar diametrul orificiilor în placă de 3 mm.

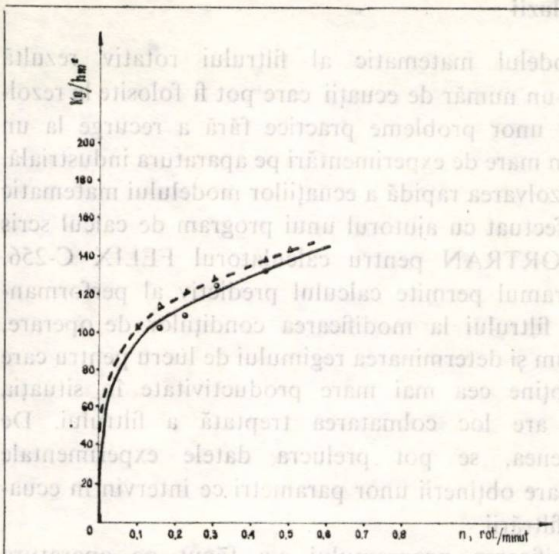


Fig. 5. Productivitatea filtrului rotativ în funcţie de viteza de rotaţie a tamburului:
O — valori experimentale; ● — valori calculate.

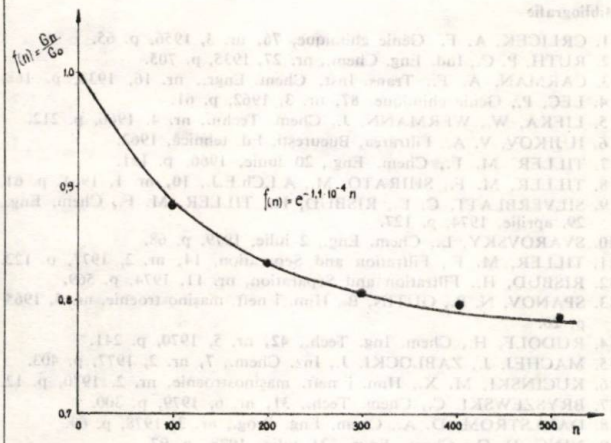


Fig. 6. Date experimentale ale funcţiei f(n) obţinute la filtrarea nămolului provenit de la tratarea apelor reziduale din rafinării.

Experimentările s-au efectuat cu o suspensie de alumino-silicat de sodiu avînd o concentraţie a solidelor în limitele 4—10% şi pe un nămol condiţionat cu oxid de calciu provenit de la tratarea apelor reziduale din rafinării.

Măsurătorile constau în înregistrarea volumului de filtrat în funcţie de timp pentru mai multe diferenţe de presiune. În timpul filtrării suspensia se amestecă intens pentru a împiedica depunerea fazei solide la fundul vasului.

Datele experimentale se prelucrează utilizînd ecuaţia (10) diferenţiată sub forma:

$$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{K_1} V + \frac{K_1}{K_2} \qquad (44)$$

unde:

$K_1 = \dfrac{R_m A}{rc}$ — constantă de filtrare care caracterizează rezistenţa hidraulică a mediului de filtrare, m³.

$K_2 = \dfrac{\Delta P A^2}{\eta rc}$ — constantă de filtrare care ţine seama de regimul procesului de filtrare şi de proprietăţile suspensiei, m⁶/s.

Ecuaţia (44) exprimă relaţia liniară între mărimile $\frac{dt}{dV}$ şi V şi se foloseşte la determinarea constantelor K_1 şi K_2 respectiv r şi R_m din datele experimentale obţinute, prin metoda celor mai mici pătrate.

După determinarea rezistenţei specifice a turtei la mai multe presiuni se verifică dacă aceste valori pot fi reprezentate de ecuaţia (13) care prin logaritmare devine o dreaptă:

$$\lg (r - \alpha) = \lg \beta + n' \cdot \lg P \qquad (45)$$

Pentru aflarea valorii coeficienţilor β şi n' se procedează în mod asemănător cu obţinerea constantelor K_1 şi K_2.

Din cauză că fiecare determinare este afectată de erori, rezultatele obţinute trebuie supuse unui test statistic. Prelucrarea datelor se pretează foarte bine la rezolvarea pe calculatorul numeric. Datele de intrare vor fi constituite din seturile de valori determinate experimental pentru fiecare presiune împreună cu densitatea şi viscozitatea fazei lichide şi densitatea fazei disperse.

Valorile calculate ale coeficienţilor de rezistenţă la diferite presiuni pentru cele două suspensii cercetate sînt prezentate în figura 4. Se observă că aceste valori sînt bine redate de ecuaţia (45).

Cunoscînd caracteristicile de funcţionare ale unui filtru rotativ, valorile coeficienţilor de rezistenţă, proprietăţile suspensiei şi ale substanţei solide din suspensie, se pot calcula performanţele filtrului la

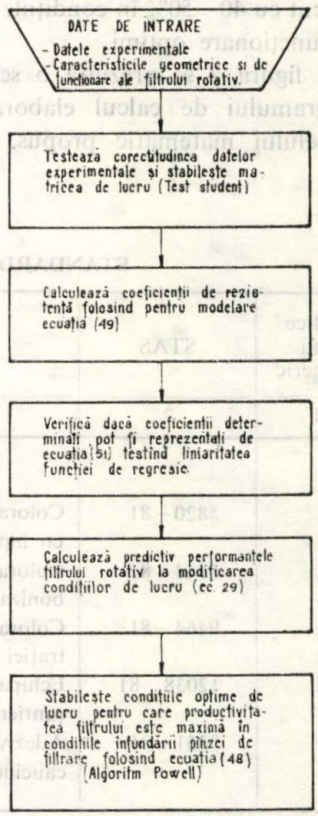


Fig. 7. Schemă de principiu a programului de calcul pentru rezolvarea modelului matematic propus.

modificarea parametrilor de operare prin fixarea funcției finale dorite (debitul de filtrat, cantitatea de turtă uscată, productivitatea filtrului) utilizînd ca bază pentru programul de calcul ecuațiile (22, 23, 24 și 27).

În scopul verificării relațiilor de calcul s-au făcut încercări experimentale pe un filtru rotativ pilot avînd suprafața de filtru de 0,72 m^2 cu suspensia de alumino-silicat de sodiu. Rezultatele calculate și valorile măsurate sînt prezentate în figura 5.

Pentru determinarea parametrilor de operare optimi cu care se obține cea mai mare productivitate zilnică a filtrului rotativ, în condițiile întreruperii temporare a funcționării continue în vederea spălării pînzei, se utilizează ecuația (43). Cu ajutorul programului de calcul elaborat, folosind ca metodă de căutare a maximului algoritmul Powell, se stabilește pentru funcția obiectiv G_{med} valoarea h_0 pentru care această funcție are valoarea maximă.

Viteza optimă de rotație (durata unei rotații a tamburului) se obține introducînd pe h_0 în relația (40) iar durata de funcționare continuă a filtrului pînă la oprire în vederea spălării pînzei se calculează cu relația:

$$T = N \cdot T_c = \left[-\frac{1}{D} \left(\ln \frac{h_{max} + h_{min} - h_0}{h_{max}} \right) \right] \frac{h_0^2}{a^2 A^2} \quad (46)$$

În figura 6 se prezintă curba scăderii productivității unui filtru rotativ industrial de 10 m^2 folosit la filtrarea nămolului provenit de la epurarea apelor reziduale din rafinării. Productivitatea filtrului a fost de 35—40 kg/m^2h turtă uscată cu 80% umiditate și a crescut cu 40—50% în condițiile aplicării parametrilor de funcționare optimi.

În figura 7 se prezintă o schemă de principiu a programului de calcul elaborat pentru rezolvarea modelului matematic propus.

Concluzii

Modelul matematic al filtrului rotativ rezultă dintr-un număr de ecuații care pot fi folosite la rezolvarea unor probleme practice fără a recurge la un volum mare de experimentări pe aparatura industrială.

Rezolvarea rapidă a ecuațiilor modelului matematic s-a efectuat cu ajutorul unui program de calcul scris în FORTRAN pentru calculatorul FELIX C-256. Programul permite calculul predictiv al performanțelor filtrului la modificarea condițiilor de operare, precum și determinarea regimului de lucru pentru care se obține cea mai mare productivitate în situația cînd are loc colmatarea treptată a filtrului. De asemenea, se pot prelucra datele experimentale necesare obținerii unor parametri ce intervin în ecuațiile filtrării.

Verificarea programului s-a făcut pe aparatura pilot și industrială, iar corespondența între datele calculate și cele măsurate a fost satisfăcătoare.

Bibliografie

1. CRLICEK, A. F.. Génie chimique, **76**, nr. 3, 1956, p. 65.
2. RUTH, P. C., Ind. Eng. Chem., nr. 27, 1935, p. 705.
3. CARMAN, A. F., Trans. Inst, Chem. Engr., nr. 16, 1938, p. 168.
4. LEC, P., Génie chimique, **87**, nr. 3, 1962, p. 61.
5. LIFKA, W., WERMANN, J., Chem. Techn., nr. 4, 1966, p. 212.
6. IUJIKOV, V. A., Filtrarea, București, Ed. tehnică, 1962.
7. TILLER, M. F., Chem. Eng., 20 iunie, 1966, p. 151.
8. TILLER, M. F., SHIRATO, M., A.I.Ch.E.J., **10**, nr. 1, 1964, p. 61.
9. SILVERBLATT, C. E., RISBUD, H., TILLER, M. F., Chem. Eng., 29. aprilie, 1974, p. 127.
10. SVAROVSKY, L., Chem. Eng., 2 iulie, 1979, p. 68.
11. TILLER, M. F., Filtration and Separation, **14**, nr. 2, 1977, p. 122.
12. RISBUD, H., Filtration and Separation, nr. 11, 1974, p. 569.
13. SPANOV, N. B., GUTIN, B., Him. i neft. mașinostroenie, nr. 5, 1965 p. 20.
14. RUDOLF, H., Chem. Ing. Tech., **42**, nr. 5, 1970, p. 241.
15. MACHEJ, J., ZABLOCKI. J., Inz. Chem., **7**, nr. 2, 1977, p. 403.
16. KUCINSKI, M. X., Him. i neft. mașinostroenie, nr. 2, 1970, p. 12.
17. BRYSZEWSKI, C., Chem. Tech., **31**, nr. 6, 1979, p. 300.
18. DAHLSTROM, D. A., Chem. Eng. Prog., nr. 3, 1978, p. 69.
19. NING, H. C., Chem. Engr., 31 iulie, 1978, p. 97.
20. ZAMFIRACHE, R., DACIN, E., Petrol și gaze, **25**, nr. 6, 1974, p. 328

Intrat în redacție: 5.I.1981.

* * *

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—30 APRILIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării in vigoare	Înlocuiește STAS
1	2	3	4	5
		L. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 22	5820—81	Coloranți organici. Determinarea rezistenței vopsirii la albire cu hipoclorit	81—12—01	5820—71
L 22	6544—81	Coloranți organici. Determinarea rezistenței vopsirii la carbonizare cu clorură de aluminiu	81—12—01	6544—62
L 22	9464—81	Coloranți organici. Înălbitori optici. Determinarea concentrației prin metoda spectrofotometrică	81—12—01	9464—73
L 48	12038—81	Echipament de protecție. Cizme de cauciuc presate pentru șantierele de construcții	81—05—01	—
L 73	9351—81	Adezivi pentru industria încălțămintei. Adezivi de bază de cauciuc cloroprenic	81—05—01	9351—76

RAUL MIHAIL
GHEORGHE MARIA
ALEXANDRU ISOPESCU

Simularea radiației în incinte radiante

II. Program de calcul pentru o incintă radiantă conținînd un reactor tubular, absorbitor

C.Z. 66.023.23

Bazat pe metoda de calcul al transferului radiativ propusă de Hottel și descrisă în prima parte a lucrării, se urmărește concretizarea și aplicarea metodei pentru cazul unei incinte radiante în care se află un reactor tubular, endoterm. Programul de calcul elaborat oferă o soluție mai exactă a problemei punînd în evidență cîmpul de temperatură al incintei radiante, necesar în proiectarea sau operarea instalației.

We have applied Hottel's method for the radiative transfer presented in the first section of this paper, in the case of a radiative enclosure including an endothermic tubular reactor. The computational program described gives a more accurate solution of the problem, pointing out the temperature distribution of the radiative enclosure, useful for the design and operation of the equipment.

Был использован изложенный в первой части настоящей работы метод Хоттеля для передачи излучения, в случае излучающего помещения, включающего трубчатый, эндотермический реактор. Изложенная вычислительная программа дает более аккуратное решение, с учетом температурного распределения излучающего помещения. Она может быть успешно применена для проектирования и эксплуатации такого реактора.

În prima parte a acestei lucrări [1] s-a expus un model, rezultat din detalierea metodei Hottel [2], pentru transferul de căldură într-o incintă radiantă. În continuare se prezintă modelul concretizat pentru cazul în care în incinta radiantă se află un reactor tubular format dintr-unul sau mai multe fascicule de țevi, formînd ecrane, (fig. 1). În reactor are loc o reacție endotermă (de exemplu piroliză de hidrocarburi, cracare de dicloretan, reformare etc.), constituind principalul absorbitor de căldură în sistem.

Modelul matematic descris în [1] impune divizarea incintei într-un număr finit de „zone". Pentru simplificarea calculelor, dar fără a diminua cu nimic generalitatea metodei, laturile „zonelor" se iau egale între ele. În transferul de căldură din incintă intervin „zone" de suprafață (suprafața cuptorului, a țevilor) și „zone" de volum (ale gazului radiant). Localizarea în incintă a unei „zone" de suprafață se face prin dublă indexare, iar a unei „zone" de gaz prin triplă indexare, după axe rectangulare. Distanța dintre „zone" este cea a centrelor acestora. Numărul total de „zone" din sistem este dat de relația:

$$N = i_{max} \cdot j_{max} \cdot k_{max} + 2 \cdot (i_{max} \cdot j_{max} + i_{max} \cdot k_{max} + j_{max} \cdot k_{max}) \quad (1)$$

aplicabilă pentru „zone" de tip pătratic.

Prof. dr. ing. RAUL MIHAIL, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaj și ingineria proceselor chimice.
Ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM — București. Institutul de energetică chimică și biochimică.
Ing. ALEXANDRU ISOPESCU, Centrul de calcul al industriei chimice — București.

Suprafața fasciculului de țevi, care intervine în transferul de căldură radiativ, se aproximează cu proiecția suprafeței reale pe un plan tangent, figura 2.

Sursa de căldură a incintei radiante este un gaz de combustie, în primă aproximație de compoziție și presiune constantă. El provine dintr-o combustie într-un focar care poate fi exterior sau interior incintei radiante, energia netă transferată fiind dată de relația (44), [1]. În exemplul care urmează se presupune combustia în exteriorul incintei, iar viteza cu care circulă gazul în incintă duce la un transfer de căldură convectiv neglijabil în raport cu cel prin radiație. Gazul de combustie este un radiant real, aproximat printr-un amestec convenabil ponderat de gaz „clar" și gaz „cenușiu".

Metode numerice

Modelul expus în [1] constă în esență din următorul sistem de ecuații:

$$\overline{s_i s_j} = B^2 \sum_j f_{s_i s_j}, \qquad i = 1, 2, \ldots, n \quad (2)$$

$$\overline{g_i s_j} = 4kB^3 \sum_j f_{g_i s_j}, \qquad i = 1, 2, \ldots, m \quad (3)$$

$$\overline{g_i g_j} = 4kB^3 \sum_j f_{g_i g_j}, \qquad i = 1, 2, \ldots, m \quad (4)$$

$$\sum_j \overline{s_i s_j} \cdot s_k R_{s_j} - A_{s_i} \cdot s_i R_{s_i} / \rho_{s_i} = - \varepsilon_{s_k} \cdot \overline{s_i s_k} \quad (5)$$

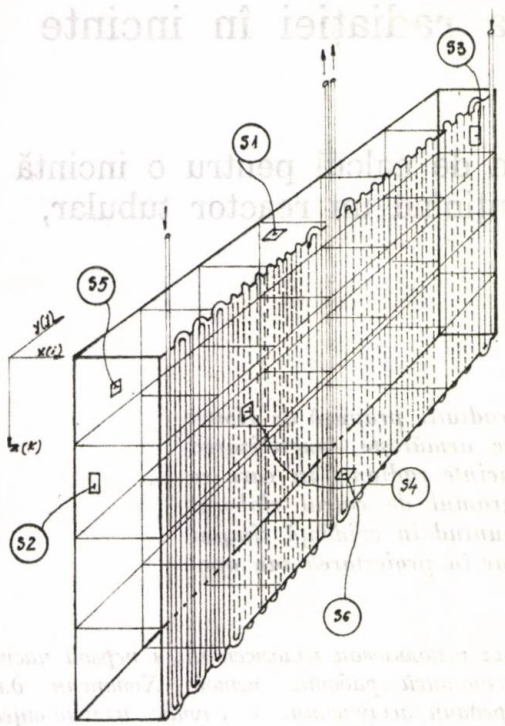


Fig. 1. Zonarea unei incinte radiante cu ecran de ţevi.

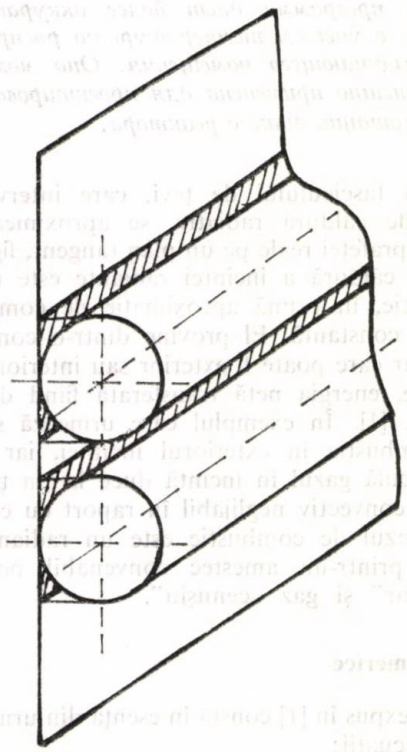


Fig. 2. Proiecţia ţevilor pe un plan tangent la ecran.

$$\overline{S_i S_j} = A_{s_j} \cdot \varepsilon_{s_j} \cdot s_i R_{s_j} / \rho_{s_j}, \qquad i, j, k = 1, 2, \ldots, n \tag{6}$$

$$\sum_j \overline{s_i s_j} \cdot g_k R_{s_j} - A_{s_i} \cdot g_k R_{s_i} / \rho_{s_i} = -\overline{g_k s_i} \tag{7}$$

$$\overline{G_k S_j} = A_{s_j} \cdot \varepsilon_{s_j} \cdot g_k R_{s_j} / \rho_{s_j}, \qquad i, j = 1, 2, \ldots, n \quad k = 1, 2, \ldots, m \tag{8}$$

$$\overline{G_i G_j} = \overline{g_i g_j} + \sum_k g_i R_{s_k} \cdot \overline{s_k g_j}, \qquad i, j = 1, 2 \ldots, m \tag{9}$$

$$\sum_j E_{g_j} (\overline{G_j S_i}) + \sum_{j, j \neq i} E_{s_j} (\overline{S_j S_i}) + E_{s_i} (\overline{S_i S_i} - \varepsilon_{s_i} \cdot A_{s_i}) - q_{s_i} = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{10}$$

$$\sum_{j, j \neq k} E_{g_j} (\overline{G_j G_k} + \eta_{g_j g_k}) + \sum_j E_{s_j} (\overline{G_k S_j}) + E_{g_k} (\overline{G_k G_k} - 4kaV_{g_k} - \sum_i \eta_{g_k g_i}) + \dot{M} (H_c + H_s)_m = 0, \qquad k = 1, 2, \ldots, m \tag{11}$$

la ecuaţiile (10—11), neglijîndu-se termenii nestaţionari şi cei convectivi din [1], ecuaţiile (62—63).

Pentru rezolvarea acestui sistem s-a dezvoltat următorul algoritm.

1. Iniţializări, stabilirea cîmpului iniţial de temperaturi din incintă (bilanţ termic global).

2. Calculul suprafeţelor de schimb direct $\overline{s_i s_j}$, $\overline{g_i s_j}$, $\overline{s_i g_j}$, $\overline{g_i g_j}$.

3. Calculul suprafeţelor de schimb total $\overline{S_i S_j}$, $\overline{G_i S_j}$, $\overline{S_i G_j}$, $\overline{G_i G_j}$.

4. Calculul coeficienţilor sistemului de ecuaţii neliniar.

5. Rezolvarea iterativă a sistemului de ecuaţii neliniar. Test de oprire a iteraţiilor pe baza unui criteriu de eroare.

6. Comparaţie între cîmpul de temperaturi obţinut şi cel iniţial. Este diferenţa mai mică decît eroarea admisă? Dacă da, mergi la pasul 7, dacă nu, cîmpul de temperaturi obţinut este considerat drept cîmp iniţial de temperaturi şi mergi la pasul 2.

7. Tipărire rezultate. Stop.

La efectuarea algoritmului intervin cîteva probleme specifice.

Evaluarea integralelor multiple. Calculul factorilor de recepţie a radiaţiei dintre diferitele „zone" din sistem impune evaluarea unor integrale multiple [1], ecuaţiile (14—17). S-a folosit relaţia Simpson cu paşi de integrare egali pe toate direcţiile; pentru o integrală de ordinul n forma generală a relaţiei este:

$$I = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \cdots \sum_{i_n} I_{i_1, i_2, \ldots, i_n} \tag{12}$$

în care:

$$I_{i_1, i_2, \ldots, i_n} = \sum_{i_1 - 1}^{i_1 + 1} P \sum_{i_2 - 1}^{i_2 + 1} P \cdots \sum_{i_n - 1}^{i_n + 1} P f_{i_1, i_2, \ldots, i_n} \tag{13}$$

ponderea sumelor făcîndu-se cu formula:

$$\sum_{i-1}^{i+1} P f_i = (f_{i-1} + 4 \cdot f_i + f_{i+1}) \cdot h/3 \tag{14}$$

Valorile obţinute pentru factorii de recepţie prin relaţia (12) sînt intermediare între cele obţinute prin integrarea grafică şi cele ale evaluării directe a integrandului, acceptabile în cazul distanţelor spaţiale mari. Precizia evaluării integralelor depinde după cum este de aşteptat, de desimea divizării direcţiilor de integrare, tabelul 1. Se observă că eroarea este cu atît mai mare cu cît distanţele dintre „zone" sînt mai mici, ceea ce impune un pas variabil de integrare, în funcţie de aceste distanţe.

Tabelul 1

EVALUAREA TIMPULUI DE CALCUL ŞI A ERORILOR RELATIVE ÎN CALCULUL INTEGRALELOR MULTIPLE

Integrala*, m³	Timp de calcul evaluat, s		$\frac{\lvert I_{n=2} - I_{n=4} \rvert}{I_{n=4}} \cdot 100, \%$
	$n = 2$	$n = 4$	
$\overline{ss}$	0,13	1,3	34,00 (r = 1,06 m) 0,07 (r = 3,82 m)
$\overline{gs}$	0,13	1,3	13,90 (r = 0,75 m) 0,26 (r = 3,75 m)
$\overline{gg}$	0,76	48,1	18,10 (r = 1,50 m) 7,00 (r = 3,00 m)

* B = 1,5 m

Soluţionarea sistemelor de ecuaţii liniare. În model apar un număr mare de sisteme de ecuaţii liniare, de dimensionalitate mare. S-a folosit metoda Gauss [2] pentru rezolvare, care asigură o precizie foarte bună a rezultatelor într-un timp relativ scurt de calcul (circa 15 s pentru un sistem de 100 ecuaţii liniare cu un calculator FELIX-C512).

Sistemele neliniare ale ecuaţiilor de bilanţ termic. Ecuaţiile de bilanţ termic ([1], ecuaţiile (62—63)) se rezolvă printr-o variantă a metodei Seidel, [2], de aproximaţii succesive. În prima etapă, se propune o soluţie iniţială a problemei, deci un cîmp de temperaturi, şi se rezolvă prima ecuaţie a sistemului, de forma:

$$\alpha T_1^4 + \beta T_1 + \gamma = 0 \qquad (15)$$

în raport cu temperatura T_1, prin metoda înjumătăţirii intervalului. Valoarea rezultată se introduce în toate celelalte ecuaţii ale sistemului; astfel cea de a doua ecuaţie va conţine o singură necunoscută, T_2, în raport cu care se face rezolvarea prin aceeaşi metodă a înjumătăţirii. Se continuă astfel pînă la epuizarea tuturor ecuaţiilor. Cîmpul de temperaturi rezultat este folosit în iteraţia următoare drept soluţie iniţială, reluîndu-se ciclul de calcul. Procedura se opreşte cînd diferenţa de temperatură între două iteraţii succesive devine mai mică decît o eroare impusă. Alegerea cîmpului iniţial de temperatură este importantă pentru precizia şi durata calculului.

Notînd cu x_m^n, necunoscuta m în iteraţia n, sistemul neliniar de ecuaţii capătă forma concisă:

$$\begin{cases} f_1\left(x_1^{n+1}, x_2^n, x_3^n, \ldots, x_m^n\right) = 0 \\ f_2\left(x_1^{n+1}, x_2^{n+1}, x_3^n, \ldots, x_m^n\right) = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ f_m\left(x_1^{n+1}, x_2^{n+1}, x_3^{n+1}, \ldots, x_m^{n+1}\right) = 0 \end{cases} \qquad (16)$$

Pentru ecuaţiile neliniare de tipul (15), coeficienţii determinaţi anterior α, β, γ, fac ca metoda înjumătăţirii (Boltzano) să găsească o soluţie reală pentru temperatură în intervalul uzual de (500, 2 500) K.

Erori şi convergenţă. La dezvoltarea soluţiilor sistemului (16) cu metoda Seidel apar două tipuri de erori: eroarea rezolvării fiecărei ecuaţii cu metoda înjumătăţirii pasului şi eroarea de trunchiere. Prima eroare influenţează durata de calcul, dar este controlabilă, fiind dată de mărimea intervalului pentru variabila independentă în iteraţia finală a înjumătăţirii, mărime aleasă de utilizator. A doua eroare provine din operare cu numere de ordine de mărime diferite (temperaturi în grade Kelvin la puteri pozitive, deci valori mari şi coeficienţii sistemului de ecuaţii cu valori mici). Se demonstrează [2] că un cîmp de temperatură iniţial (soluţie iniţială), ales depărtat de soluţia exactă duce la divergenţa soluţiilor iterate. De asemenea impunerea unei precizii exagerate soluţiei, accentuează erorile de trunchiere ca urmare a numărului mare de iteraţii cerut. Pentru ca să se elimine dificultăţi de această natură se determină, dintr-un bilanţ termic global al incintei radiante, o temperatură medie, care reprezintă cîmpul iniţial de temperatură, deci uniform. Temperatura astfel determinată este intermediară între cea maximă şi cea minimă din incintă, favorizînd convergenţa. Diferenţele în valoare absolută pentru necunoscutele sistemului neliniar între două iteraţii succesive dictează şi valoarea erorii de înjumătăţire folosite; eroarea de înjumătăţire este tot timpul mai mică decît maximul acestor diferenţe amintite, astfel fiind mai mare la începutul algoritmului, cînd diferenţele sînt mari, şi mai mică cu cît diferenţele se micşorează.

Pentru ca să se evite probleme suplimentare de convergenţă, coeficienţii sistemului de ecuaţii, dependenţi de temperatură, se menţin constanţi în cadrul unei soluţii complete. Soluţia astfel obţinută devine cîmpul iniţial de temperatură al soluţiei ulterioare, iar coeficienţii se evaluează în acord cu acest cîmp etc. Convergenţa cu care este atins cîmpul final de temperatură cere, în general, un număr redus de iteraţii al acestei bucle de ierarhie superioară.

Program de calcul şi simulare

Pentru ilustrarea metodei s-a ales simularea funcţionării incintei radiante a unui reactor de piroliză a hidrocarburilor, figura 1. Dimensiunile incintei sînt: 9×3×6 m. Ţevile reactorului formează un ecran care împarte incinta în două spaţii simetrice. De aceea este suficient să se calculeze cîmpul de temperatură al unui singur spaţiu. Pentru latura unei „zone" s-a ales dimensiunea de 1,5 m. Rezultă 92 „zone" de tip pătratic (1), în care: $i_{max} = 1$, $j_{max} = 6$, $k_{max} = 4$.

Gazele de combustie, de compoziţie constantă şi presiune de 1 at., pătrund la partea inferioară a incintei cu o temperatură de 2 100 K. Pierderile de căldură prin zidăria cuptorului sînt neglijabile. Raza medie a radiaţiei în incintă este de circa 4 m, iar coeficientul de absorbţie fracţională [3], k, este de 0,58 m^{-1}. Coeficientul a din [1], ecuaţia (53) se corelează cu o funcţie liniară de temperatură după diagramele din [3]:

$$a = 0{,}8375 - 0{,}00036 \cdot T \qquad (17)$$

pe cînd emisivitatea pereţilor refractari ai incintei este o corelaţie de tip exponenţial funcţie de temperatură, după date din [3, 5]:

$$\varepsilon_p = 0{,}48036 \cdot T^{0{,}08207} \quad (18)$$

Analog se corelează şi emisivitatea ecranului de ţevi, din oţel refractar, cu [3, 5]:

$$\varepsilon_e = 0{,}15337 \cdot T^{0{,}16209} \quad (19)$$

Produsul $(G.\bar{c}_p)$ pentru gazele de combustie se adoptă în acest exemplu egal cu 600 cal.(s.grd)$^{-1}$, comparativ cu valoarea din cuptoarele industriale unde este mai mare. Această căldură este preluată, în principal, de ecranul de ţevi al reactorului, într-o anumită proporţie, restul părăsind cuptorul. Coeficientul total de transfer termic al ţevilor, K_T, este de 80 cal.(m^2.s.grd)$^{-1}$, valoare medie uniformă pe lungimea ţevilor. Fluxul termic care trece spre reactor este:

$$Q = K_T (T_e - T_g) \quad (20)$$

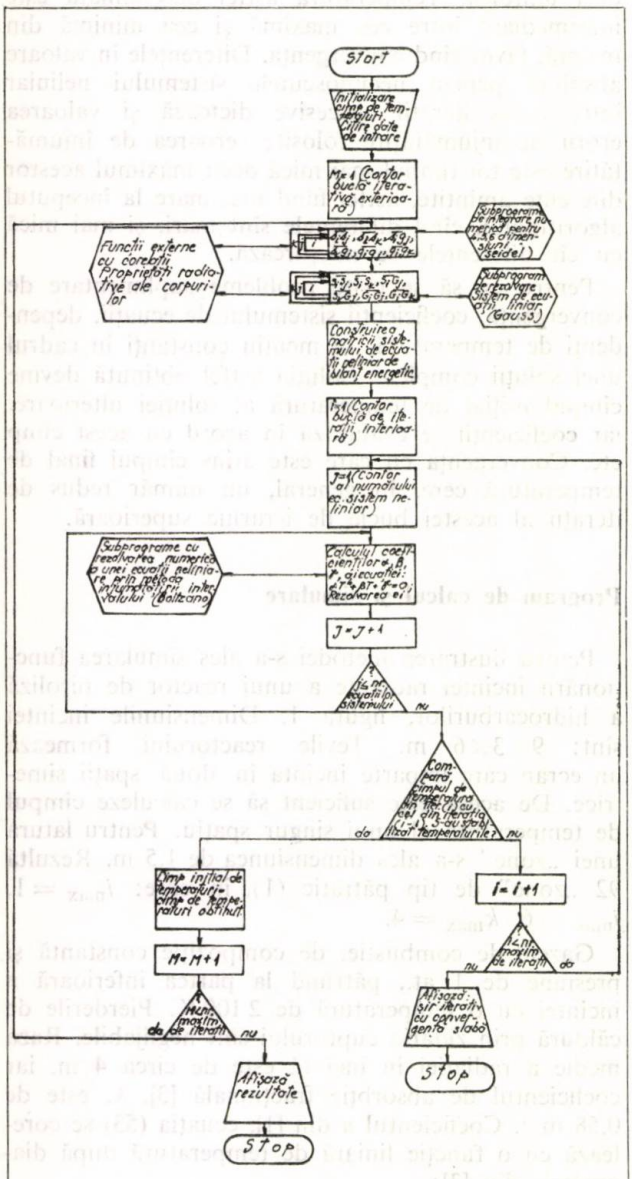


Fig. 3. Schema logică a programului de calcul.

Profilul de temperatură în interiorul reactorului se consideră uniform pe înălţimea unui tronson de ţeavă, iar pe lăţimea ecranului de ţevi variaţia temperaturii este simetrică faţă de centru, datorită modului de circulaţie al gazelor absorbitoare din ţevi (vezi fig. 1); el se obţine ca rezultat al simulării pentru un flux termic constant [4]:

966,5 ($j = 1$); 1067,0 ($j = 2$); 1085,0 ($j = 3$); 1085,0 ($j = 4$); 1067,0 ($j = 5$); 966,5 ($j = 6$)

valorile temperaturii fiind în grade Kelvin. Temperatura de iniţializare a „zonelor" din sistem este de 1500 K, obţinută, după cum a fost prezentat, din bilanţul termic global, prin mediere. Ţinînd seama de valorile mari ale temperaturilor din incintă, eroarea impusă la rezolvarea sistemului de ecuaţii neliniare (10—11) este de 1 K.

Schema logică a programului utilizat este dată în figura 3.

Pentru exemplul considerat s-a atins convergenţa buclei exterioare de calcul după trei iteraţii, în limita erorii impuse. Durata respectivă de operare a programului este de circa 45 min pentru o iteraţie, pe calculatorul FELIX-C 512, iar memoria cerută este de 192 ko, cu o segmentare avansată a programului.

Cîmpul de temperatură pe ecranul de ţevi, aşa cum a rezultat din simulare, este dat în figura 4, iar distribuţia spaţială a temperaturilor în gaz, în figura 5. Temperatura medie cu care gazele de combustie părăsesc incinta este de 1317 K.

În cazul particular al proceselor de piroliză cuplarea programului incintei radiante cu cel al reactorului permite o simulare riguroasă, apropiată de realitate şi în condiţii de operare variate.

★

Faptul că s-a ales un exemplu simplificat, ceva mai depărtat de situaţia de detaliu reală, nu scade cu nimic din puterea metodei expuse. Calitatea acesteia rezidă în primul rînd în descrierea distribuţiei spaţiale a temperaturilor în incintă, înlăturînd medieri care pot ascunde situaţii termice locale nefavorabile. Algoritmul este destul de flexibil, acceptînd completări în program, ca, de exemplu: considerarea transferului termic convectiv, variaţia compoziţiei gazelor de combustie, prezenţa mai multor ecrane etc. Este evident că algoritmul şi programul de calcul pot fi adaptate multor altor tipuri de incinte radiante din industria petrochimică, a silicaţilor, energetică etc.

Durata relativ mare de operare a programului îl face mai puţin apt pentru controlul procesului, dar nu constituie un impediment în proiectarea incintelor de radiaţie, unde o soluţie adoptată trebuie deplin şi cantitativ justificată, caz în care metoda expusă poate fi apreciată la întreaga sa valoare.

Notaţii

a — coeficient de pondere în calculul coeficientului de emisie al gazului ([1], ecuaţia (53))
A — arie, m^2
B — latura unei „zone" pătratice din incinta radiantă, m^2
$\bar{c}_p$ — căldura specifică medie molară, $J \cdot mol^{-1} \cdot grd^{-1}$
E — densitate de flux de energie emisă, $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
f — factor de recepţie în ecuaţia (2—4) sau funcţie matematică în ecuaţiile (13—14)
$\overline{g_i g_j}$ — suprafaţă de interschimb direct „zonă" de gaz — „zonă" de gaz, m^2
$\overline{g_i s_j}$ — suprafaţă de interschimb direct „zonă" de gaz — „zonă" de suprafaţă, m^2
$\overline{G_i G_j}$ — suprafaţă de interschimb total „zonă" de gaz — „zonă" de gaz, m^2
$\overline{G_i S_j}$ — suprafaţă de interschimb total „zonă" de gaz — „zonă" de suprafaţă, m^2
$G, \dot{M}$ — debit molar, $mol \cdot s^{-1}$
h — pasul de integrare în ecuaţia (14)
H_c — entalpie molară sensibilă, $J \cdot mol^{-1}$
H_s — entalpie molară de reacţie, $J \cdot mol^{-1}$
i, j, k — indexarea „zonei" în cauză pe cele trei axe de coordonate
I — valoarea unei integrale
k — coeficient de absorbţie fracţională ([1], ecuaţia (53)), m^{-1}
K_T — coeficient total de transfer termic, $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot grd^{-1}$
m — numărul de „zone" de gaz din incinta radiantă
n — numărul de „zone" de suprafaţă din incinta radiantă sau ordinul integralei multiple din ecuaţia (12)
q — flux caloric, $J \cdot s^{-1}$
Q — densitate de flux caloric, $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
r — distanţă spaţială, m
R — densitate de flux ce părăseşte „zona" în cauză, $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ vezi ecuaţia (29) din [1]
$\overline{s_i s_j}$ — suprafaţă de interschimb direct „zonă" de suprafaţă — „zonă" de suprafaţă, m^2
$\overline{s_i g_j}$ — suprafaţă de interschimb direct „zonă" de suprafaţă — „zonă" de gaz, m^2
$\overline{S_i S_j}$ — suprafaţă de interschimb total „zonă" de suprafaţă — „zonă" de suprafaţă, m^2
$\overline{S_i G_j}$ — suprafaţă de interschimb total „zonă" de suprafaţă — „zonă" de gaz, m^2
T — temperatură, K
V — volumul, m^3

Lttere greceşti

α, β, γ — coeficienţi ai ecuaţiei neliniare (15)
ε — coeficient de emisie
η — coeficient de flux entalpic ([1], ecuaţia (49))
ρ — complementarul coeficientului de emisie (egal cu $1 - \varepsilon$).

Indici

g — gaz
e — ecran
m — mediu
max — valoare maximă
p — perete (zidărie)

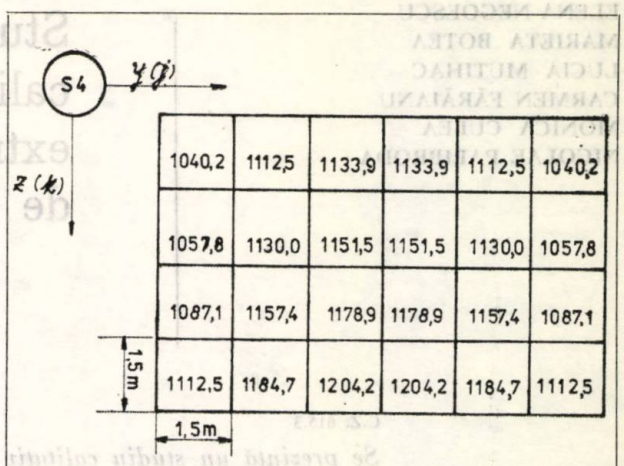


Fig. 4. Cîmpul de temperaturi pe ecranul de ţevi.

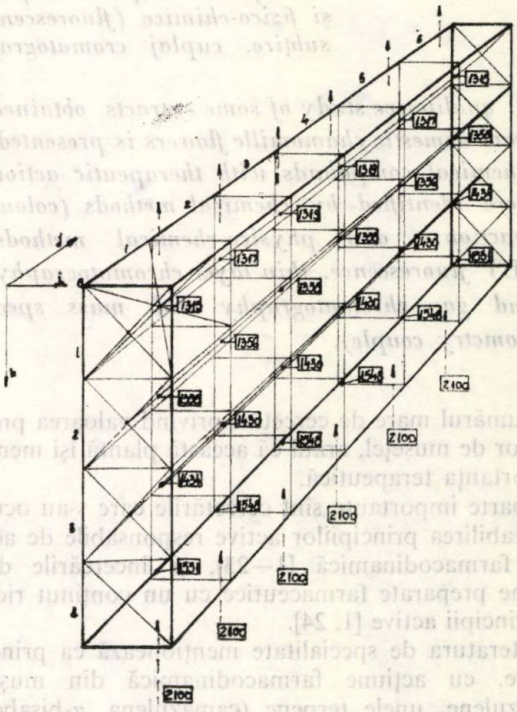


Fig. 5. Cîmp de temperaturi în faza gazoasă.

Bibliografie

1. MIHAIL, R., MARIA, GH., ISOPESCU, A., Rev. Chim. 32,, nr. 10, 1981, p. 988.
2. BAKHVALOV, N., Méthodes numériques, Ed. MIR, Moscova, 1976.
3. HOTTEL, H. C., SAROFIM, A. S., Radiativ Transfer, McGraw Hill Book Comp., New York, 1967.
4. VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V., IVĂNUŞ, GH., Piroliza hidrocarburilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1981.
5. SUCIU, GH., TUNESCU, R., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1973.

Intrat în redacţie: 23.VII.1981

ELENA NEGOESCU
MARIETA BOTEA
LUCIA MUTIHAC
CARMEN FĂRĂIANU
MONICA CULEA
NICOLAE PALIBRODA

Studii de caracterizare calitativă a compoziției unor extracte obținute din florile de mușețel

C.Z. 615.3

Se prezintă un studiu calitativ al unor extracte obținute din florile de mușețel de proveniență indigenă. S-au identificat compuși chimici cu acțiune terapeutică, prin metode chimice (reacții de culoare) și fizico-chimice (fluorescența în ultraviolet, cromatografie pe strat subțire, cuplaj cromatografie de gaze — spectrometrie de masă).

A qualitative study of some extracts obtained from domestic chamomille flowers is presented. Chemical compounds with therapeutic action were identified by chemical methods (colour reactions) and physico-chemical methods (UV fluorescence, thin layer chromatography, and gas chromatography with mass spectrometry couple).

Описывается качественное изучение некоторых экстрактов, полученных из отечественной ромашки. Идентифицировались химические соединения с терапевтическим действием при помощи химических методов (колориметрией) и физико-химических методов (флуоресценцией в УФ области, тонкослойной хроматографией, совмещением газхроматографии с масспектрометрией).

Numărul mare de cercetări privind valoarea preparatelor de mușețel, arată că această plantă își menține importanța terapeutică.

Foarte importante sînt cercetările care s-au ocupat de stabilirea principiilor active responsabile de acțiunea farmacodinamică [1—23], și încercările de a obține preparate farmaceutice cu un conținut ridicat în principii active [1, 24].

Literatura de specialitate menționează ca principii active, cu acțiune farmacodinamică din mușețel, proazulene, unele terpene (camazulena, α-bisabolol, bisabololoxid I și II, bisabolonoxid, farnesen) și poliacetilene (en-in-dicicloeter *cis* și *trans*), existente preponderent în uleiul volatil [1—11], flavone sub formă de agliconi liberi și glicozide [12—19], cumarine sub formă de umbeliferonă și herniarină [20, 21], mucilagii [22] și vitamine (B_1, C) în cantități mici [23].

Conținutul de principii active este influențat de factori ecologici și genetici, zona geografică, condițiile de climă, proveniența plantei (spontană sau de cultură), stadiul de dezvoltare al plantei, momentul recoltării și perioada din zi cînd se face recoltarea [25—34].

Florile de mușețel de proveniență indigenă au fost caracterizate sub aspectul conținutului în ulei volatil și camazulenă de către Iuracec și colaboratorii [35, 36].

În această lucrare se prezintă un studiu al compoziției florilor de mușețel de proveniență indigenă, urmărindu-se punerea în evidență, în afară de uleiul volatil și camazulenă, și a celorlalți compuși chimici cu acțiune terapeutică cunoscută.

Studiul s-a realizat prin caracterizarea compoziției unor extracte obținute din plantă prin extracții succesive cu solvenți de polarități diferite, și anume: eter de petrol, alcool etilic, apă și a unui extract hidroalcoolic obținut prin procedeul percolării.

Pentru stabilirea compoziției chimice a extractelor s-au folosit metode chimice (reacții de culoare) și metode fizico-chimice (fluorescența în ultraviolet (UV), cromatografie pe strat subțire (CSS), cuplaj cromatografie de gaze—spectrometrie de masă (CG—SM).

Partea experimentală

Extractele etilic, alcoolic și apos, s-au obținut prin extracție continuă timp de 24 de ore, a 250 g flori de mușețel mojarate, cu 3×200 ml solvent, folosind baia de apă pentru eter de petrol, și alcool, și baia de nisip pentru apă [37]. Extractele s-au concentrat la 100 ml pe baia de apă, respectiv nisip și s-au identificat și caracterizat conform schemelor prezentate în figurile 1—3 [37].

Extractul hidroalcoolic s-a obținut prin procedeul percolării folosind un raport drog/solvent de 0,165:1 și un raport alcool/apă de 1,33:1, și s-a caracterizat conform schemei din figura 4.

Pentru identificarea terpenelor și poliacetilenelor, s-a impus prelucrarea ulterioară a extractului hidroalcoolic. În acest scop, 250 ml extract hidroalcoolic s-au prelucrat prin extracții lichid-lichid (LL), succesive cu benzen și amestec alcool etilic / cloroform, în

Ing. ELENA NEGOESCU, chim. MARIETA BOTEA, chim. LUCIA MUTIHAC și chim. CARMEN FĂRĂIANU, ICECHIM — București. Centrul de chimie fizică
Fiz. MONICA CULEA și dr. fiz. NICOLAE PALIBRODA, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară, Cluj-Napoca.

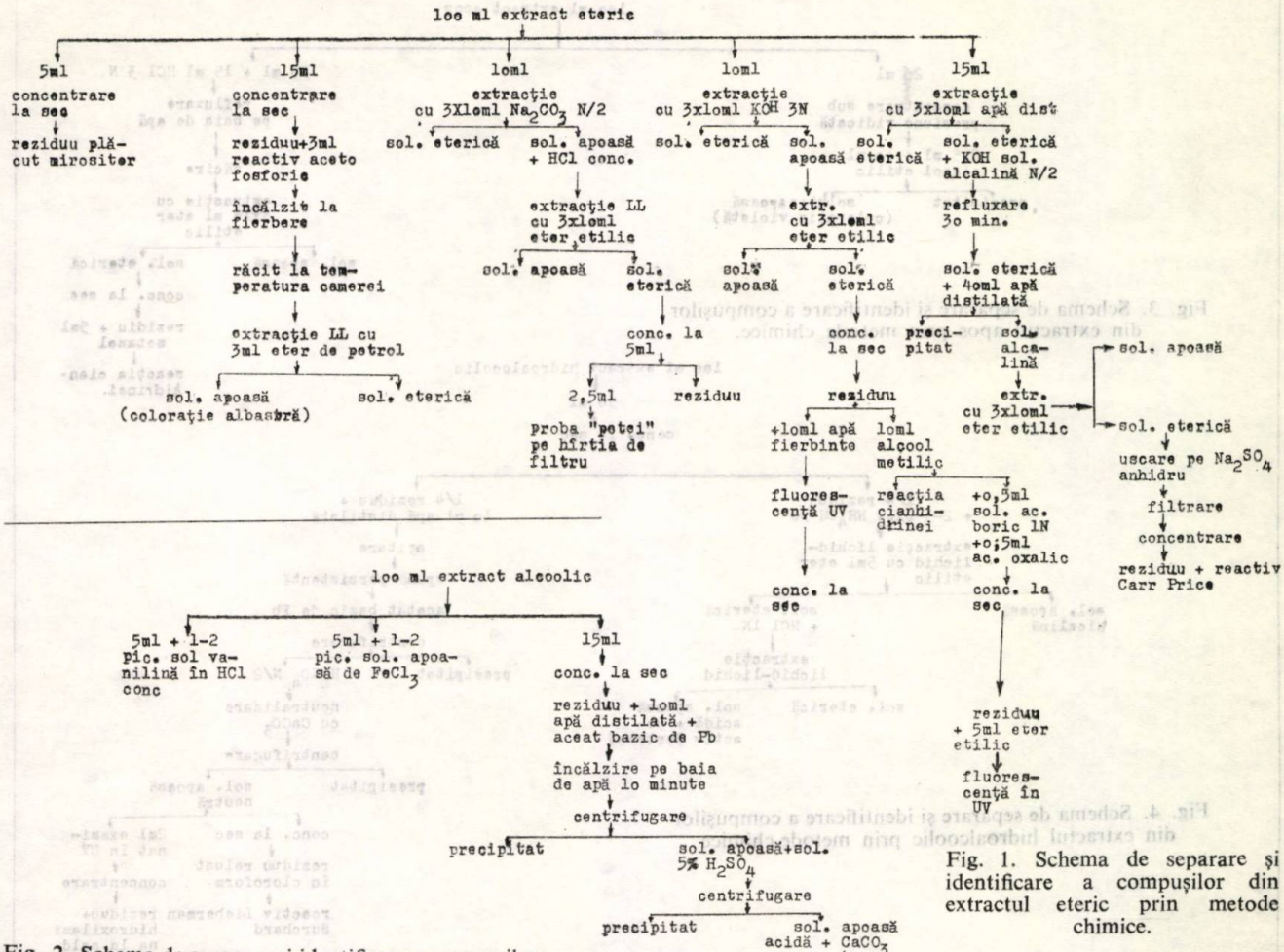


Fig. 1. Schema de separare şi identificare a compuşilor din extractul eteric prin metode chimice.

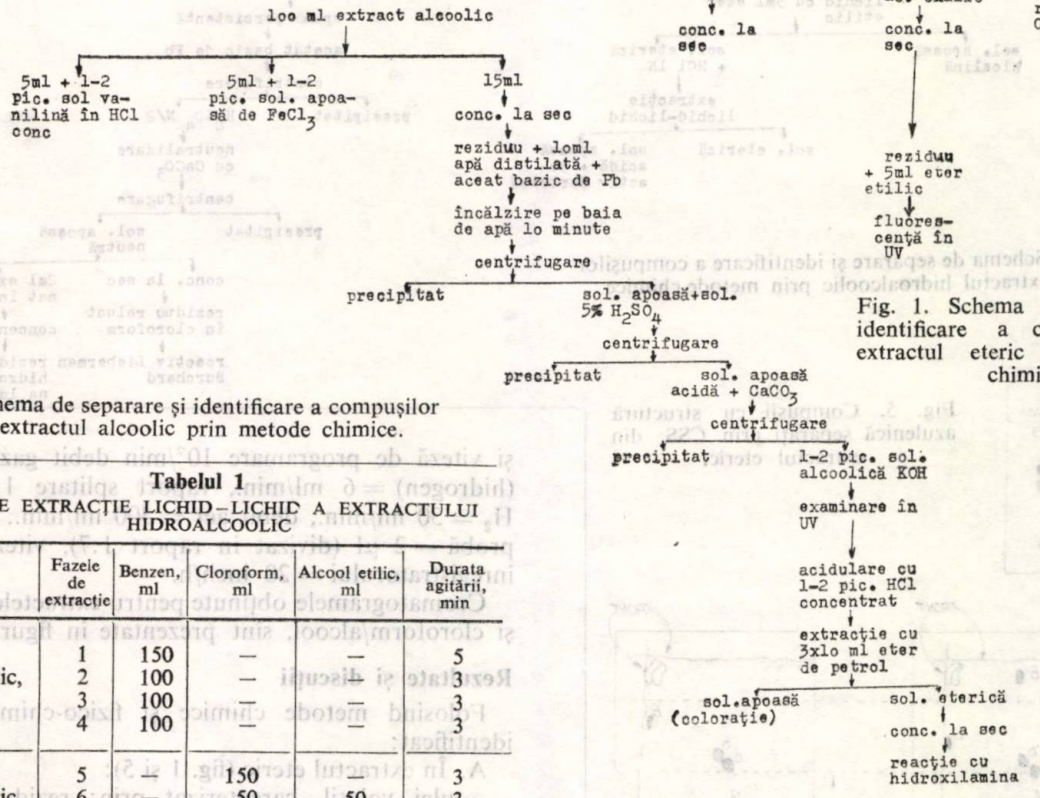


Fig. 2. Schema de separare şi identificare a compuşilor din extractul alcoolic prin metode chimice.

Tabelul 1

SCHEMA DE EXTRACŢIE LICHID–LICHID A EXTRACTULUI HIDROALCOOLIC

	Fazele de extracţie	Benzen, ml	Cloroform, ml	Alcool etilic, ml	Durata agitării, min
Extract hidroalcoolic, 250 ml	1	150	—	—	5
	2	100	—	—	3
	3	100	—	—	3
	4	100	—	—	3
Extract hidroalcoolic epuizat	5	—	150	—	3
	6	—	50	50	3
	7	—	50	50	3
	8	—	50	50	3

condiţiile menţionate în tabelul 1. Extractele benzen şi alcool / cloroform, au fost filtrate prin hîrtie de filtru Filtrak 390, au fost concentrate la 10 ml sub vid şi analizate prin cuplaj CG-SM.

Compuşii chimici cu structură azulenică şi cumarinele, s-au separat prin CSS. Pentru cumarinele din extractul eteric şi hidroalcoolic, s-a folosit ca fază staţionară silicagel GF_{254} (D. C. Fertigplatten), ca fază mobilă amestec benzen: acetonă în proporţie de 1:1 şi pentru localizare, fluorescenţa în ultraviolet, la 254 şi 360 nm. Proba-martor s-a realizat în aceleaşi condiţii, folosind ca etaloane, umbeliferona (R.P.P.) şi herniarina obţinută prin metilarea umbeliferonei.

Pentru compuşii cu structură azulenică din extractul eteric s-a folosit aceeaşi fază staţionară, ca fază mobilă eter de petrol, şi pentru localizare, reactiv aceto-fosforic (fig. 5a). Pentru a se verifica dacă compuşii care n-au dat reacţie pozitivă în prezenţa reactivului aceto-fosforic se transformă prin încălzire la 100°C în mediu acid în compuşi cu structură azulenică, extractul eteric s-a analizat prin cromatografie pe strat subţire bidimensională. După separarea compuşilor cu structură azulenică în condiţiile menţionate anterior, (fig. 5b dir. I), s-a pulverizat placa cu HCl, s-a încălzit la 100°C şi s-au localizat compuşii separaţi cu reactivul aceto-fosforic (fig. 5b dir. II). Proba-martor s-a realizat în condiţii similare, fără pulverizare cu HCl şi încălzire (fig. 5c).

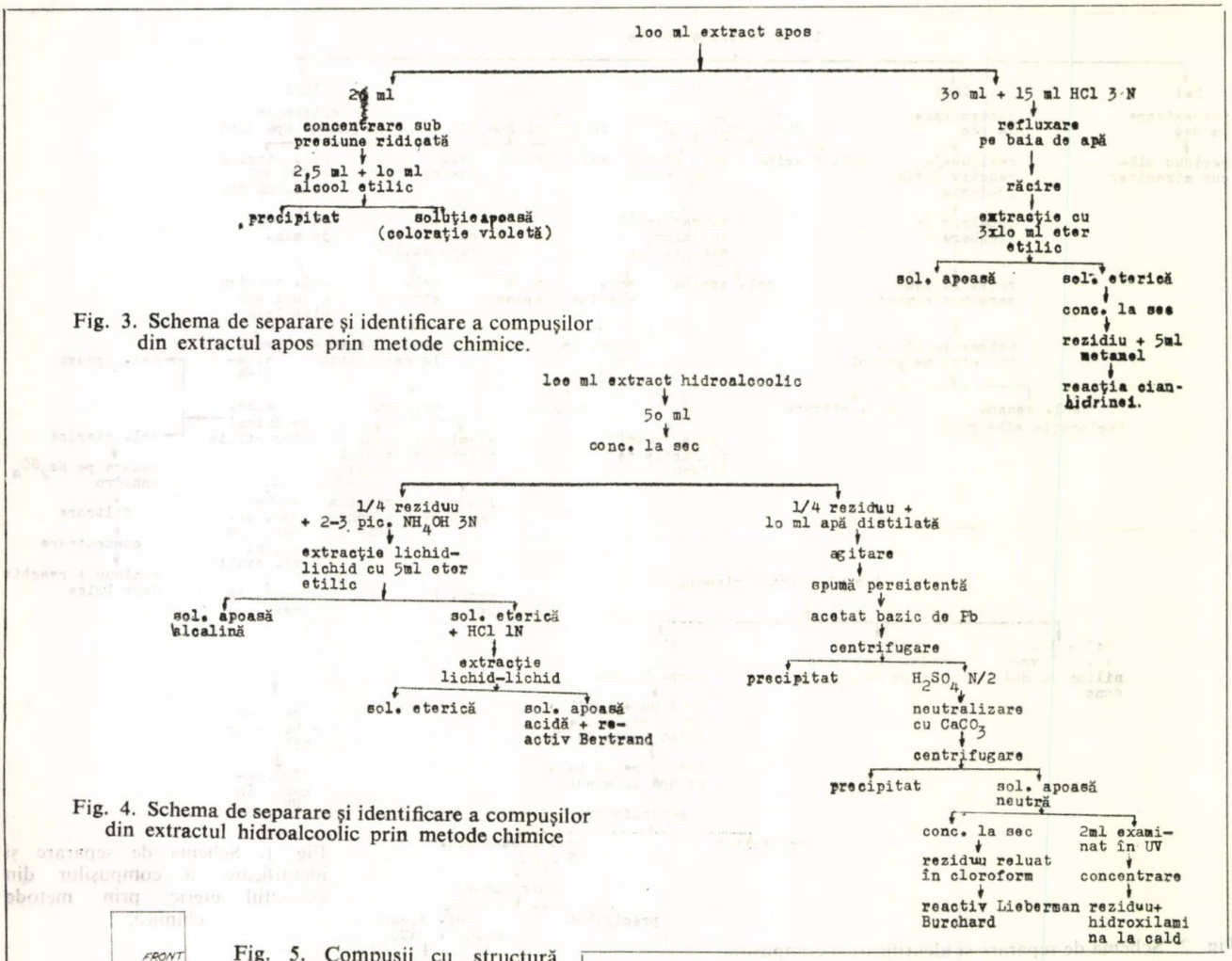


Fig. 3. Schema de separare și identificare a compușilor din extractul apos prin metode chimice.

Fig. 4. Schema de separare și identificare a compușilor din extractul hidroalcoolic prin metode chimice

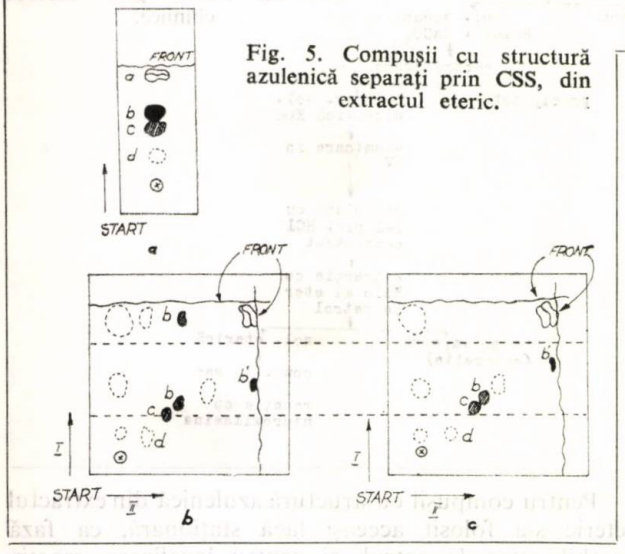


Fig. 5. Compușii cu structură azulenică separați prin CSS, din extractul eteric.

Cuplajul cromatografie de gaze—spectrometrie de masă (CG-SM), pentru extractul benzenic și cloroform-alcoolic, s-a realizat cu un cromatograf tip Perkin Elmer model 990, cuplat cu un spectrometru de masă cu dublă focalizare MAT 311, folosind pentru separare o coloană capilară de sticlă cu SE-30 (firma Carlo Erba), cu $l = 30$ m, $\varnothing i = 0{,}3$ mm confecționată de ICECHIM — Centrul de chimie fizică, după metoda stabilită de prof. dr. Grob [38]. S-a lucrat în următoarele condiții: temperatură injector = 200°C, regim programat de temperatură pentru coloana cromatografică 60—220°C, cu izotermă inițială 3 min, și viteză de programare 10°/min debit gaz-purtător (hidrogen) = 6 ml/min., raport splitare 1:7, debit $H_2 = 30$ ml/min., debit aer = 300 ml/min., cantitate probă = 2 μl (divizat în raport 1:7), viteza hîrtiei înregistratorului = 20 inch/h.

Cromatogramele obținute pentru extractele: benzen și cloroform/alcool, sînt prezentate în figurile 6 și 7.

Rezultate și discuții

Folosind metode chimice și fizico-chimice, s-au identificat:

A. În extractul eteric (fig. 1 și 5):

— ulei volatil, caracterizat prin: reziduu plăcut mirositor, determinat cantitativ și caracterizat de Negoescu și colaboratorii [39];

— compuși cu structură azulenică, identificați prin CSS, (compușii *b* și *c*, fig. 5 a);

— compuși, care prin încălzire în mediu acid se transformă în compuși cu structură azulenică (proazulene), puși în evidență prin coloratia albastră a soluției apoase și separați prin CSS-bidimensională (compus *a*, fig. 5 b, direcția II);

— cumarine, care prezintă fluorescență violetă la examinarea în UV și coloratie violetă la reacția cu hidroxilamina. După separarea prin CSS au fost identificate ca: umbeliferonă și herniarină;

— flavone sub formă de agliconi, care dau o coloratie roșie-portocalie prin reacție cu cianhidrina și au fluorescență galben-verzuie la examinarea în UV;

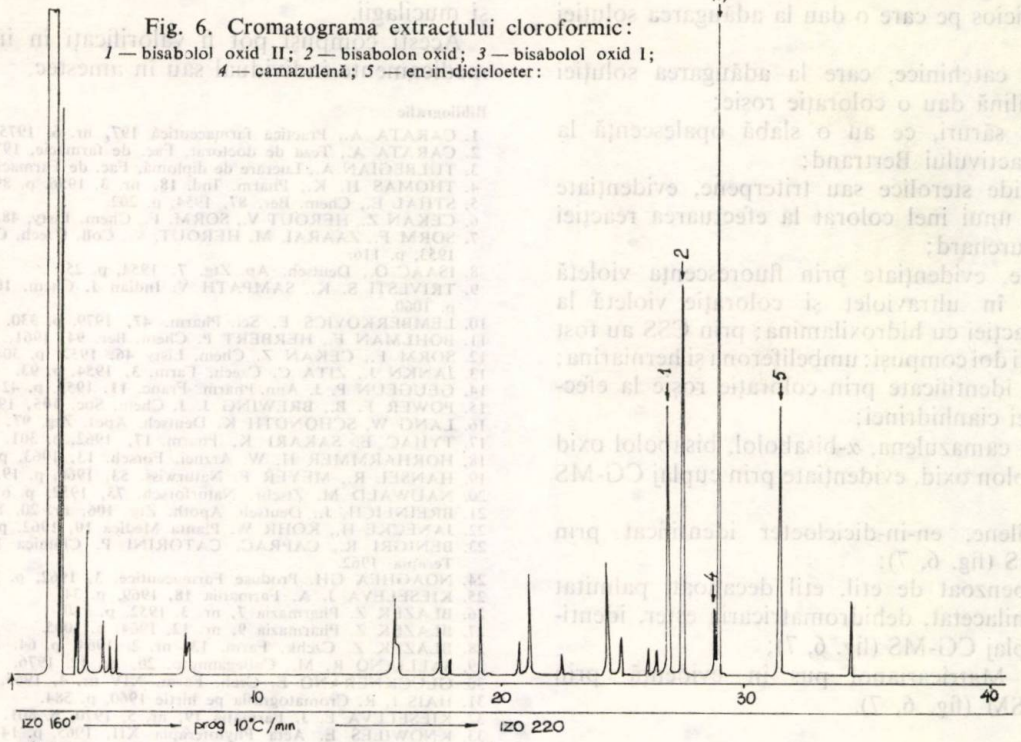


Fig. 6. Cromatograma extractului cloroformic:
1 — bisabolol oxid II; *2* — bisabolon oxid; *3* — bisabolol oxid I; *4* — camazulenă; *5* — en-in-dicicloeter:

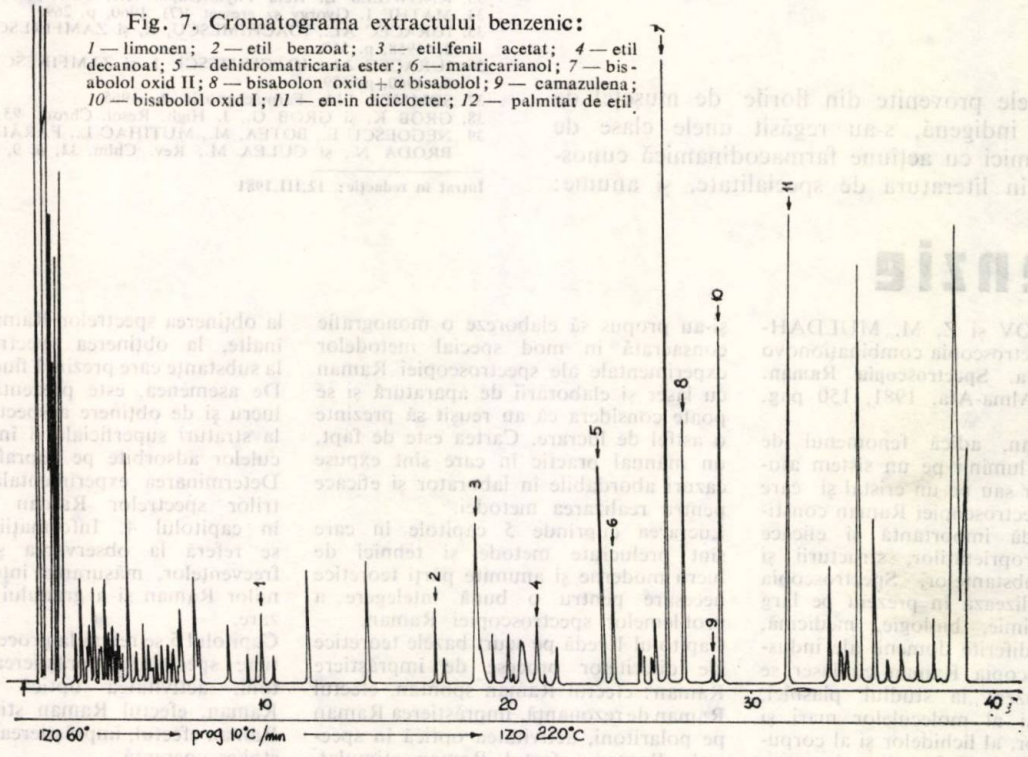


Fig. 7. Cromatograma extractului benzenic:
1 — limonen; *2* — etil benzoat; *3* — etil-fenil acetat; *4* — etil decanoat; *5* — dehidromatricaria ester; *6* — matricarianol; *7* — bisabolol oxid II; *8* — bisabolon oxid + α bisabolol; *9* — camazulena; *10* — bisabolol oxid I; *11* — en-in dicicloeter; *12* — palmitat de etil.

— acizi graşi identificaţi prin proba „petei" pe hîrtia de filtru (reacţie slab pozitivă);

— pigmenţi carotinoidici, evidenţiaţi printr-o coloraţie albastru-intens la adăugarea reactivului Carr Price.

B. În extractul alcoolic (fig. 2):

— taninuri galice, puse în evidenţă, prin apariţia unei colorații albastru-negricios, la adăugarea soluţiei de $FeCl_3$;

— taninuri catehinice, identificate prin colorarea în roşu a soluţiei acide de vanilină;

— cumarine, care prin examinare în UV, dau fluorescenţă violetă, iar în reacţie cu hidroxilamina prezintă o coloraţie violetă.

C. În extractul apos (fig. 3):

— flavone sub formă de glicozide, puse în evidenţă la efectuarea reacţiei cianhidrinei prin coloraţie roşie şi prin fluorescenţă galben-verzuie la examinarea în ultra-violet;

— mucilagii, identificate prin coloraţie violetă la efectuarea reacţiei cu hematoxilina.

D. În extractul hidroalcoolic (fig. 4, 6, 7):

— taninuri galice, identificate prin coloraţia albastru-negricios pe care o dau la adăugarea soluţiei de $FeCl_3$;

— taninuri catehinice, care la adăugarea soluţiei acide de vanilină dau o coloraţie roşie;

— alcaloizi săruri, ce au o slabă opalescenţă la adăugarea reactivului Bertrand;

— saponozide sterolice sau triterpene, evidenţiate prin apariţia unui inel colorat la efectuarea reacţiei Lieberman-Burchard;

— cumarine, evidenţiate prin fluorescenţa violetă la examinare în ultraviolet şi coloraţie violetă la efectuarea reacţiei cu hidroxilamina; prin CSS au fost individualizaţi doi compuşi: umbeliferona şi herniarina;

— flavone, identificate prin coloraţie roşie la efectuarea reacţiei cianhidrinei;

— terpene: camazulena, α-bisabolol, bisabolol oxid A şi B, bisabolon oxid, evidenţiate prin cuplaj CG-MS (fig. 6, 7);

— poliacetilene, en-in-dicicloeter identificat prin cuplaj CG-MS (fig. 6, 7);

— esteri: benzoat de etil, etil decanoat, palmitat de etil, etilfenilacetat, dehidromatricaria ester, identificaţi prin cuplaj CG-MS (fig. 6, 7);

— alcooli: Matricarianol pus în evidenţă prin cuplaj CG—SM (fig. 6, 7).

Concluzii

În extractele provenite din florile de muşeţel de provenienţă indigenă, s-au regăsit unele clase de compuşi chimici cu acţiune farmacodinamică cunoscută, citaţi în literatura de specialitate, şi anume: proazulene, terpene, poliacetilene, flavone, cumarine şi mucilagii.

Aceşti compuşi pot fi valorificaţi în industria de medicamente individual sau în amestec.

Bibliografie

1. CARATA A., Practica farmaceutică **197**, nr. 6, 1975, p. 75.
2. CARATA A., Teza de doctorat, Fac. de farmacie, 1978.
3. TULBEGIAN A., Lucrare de diplomă, Fac. de Farmacie, 1969.
4. THOMAS H. K., Pharm. Ind. **18**, nr. 3, 1956, p. 89.
5. STHAL E., Chem. Ber. **87**, 1954, p. 202.
6. CEKAN Z., HEROUT V., SORM. F., Chem. Listy, **48**, 1954, p. 1071.
7. SORM F., ZAARAL M, HEROUT, V., Coll. Czech. Chem. Com. **18**, 1953, p. 116.
8. ISAAC O., Deutsch. Ap. Ztg. 7, 1954, p. 25.
9. TRIVESTI S. K., SAMPATH V. Indian J. Chem. **101**, nr. 7, 1969, p. 1060.
10. LEMBERKOVICS E. Sci. Pharm. **47**, 1979, p. 330.
11. BOHLMAN F., HERBERT P. Chem. Ber. **94**, 1961, p. 3193.
12. SORM F., CEKAN Z. Chem. Listy **46**, 1952, p. 308.
13. JANKN J., ZITA C. Czech, Farm. 3, 1954, p. 93.
14. GEUGEUN P. J. Ann. Pharm. Franc. **11**, 1953, p. 421.
15. POWER F. B., BREWING J. J. Chem. Soc. **105**, 1917, p. 2280.
16. LANG W, SCHONDTH K. Deutsch. Apot. Ztg. **97**, 957, p. 149.
17. TYHAC E, SAKARI K. Pharm. **17**, 1962, p. 301.
18. HORHARMMER H. W. Arznei. Forsch. 13, 1963, p. 33.
19. HANSEL R., MEYER F. Naturwiss. **53**, 1966, p. 19.
20. NAUWALD M. Ztschr. Naturforsch. **73**, 1952, p. 61.
21. BREINLICH, J., Deutsch. Apoth. Ztg. **106**, nr. 20, 1966, p. 698.
22. JANECKE H., KOHR W. Planta Medica **10**, 1962, p. 60.
23. BENIGRI R., CAPRAC, CATORINI P. Chimica Farmacologia e Terapia, 1962.
24. NOAGHEA GH. Produse Farmaceutice, 3, 1962, p. 33.
25. KIESELEVA J. A. Farmatiia **18**, 1969, p. 34.
26. BLAZEK Z. Pharmazia **7**, nr. 3, 1952, p. 180.
27. BLAZEK Z. Pharmazia **9**, nr. 12, 1964, p. 1005.
28. BLAZEK Z. Czchk. Farm. **13**, nr. 2, 1964, p. 64.
29. SALLIANO R. M., Callegammto, **20**, nr. 12, 1976.
30. GLUCKNERANO E. Czch. Farm. XIV nr. 4, 1965, p. 148.
31. HAIS I. R. Cromatografia pe hîrtie 1960, p. 584.
32. KIESELEVA E. J. Farmatia **19**, nr. 5, 1970, p. 801.
33. KNOWILES E. Acta Phytoterapia XII, 1965, p. 141.
34. MATHE I. Gyorgy sz ereszet 4(7), 1960, p. 269.
35. IURACEC AL., IOACHIMESCU, I., şi ZAMFIRESCU I. Farmacia, **8**, 1958, p. 517.
36. IURACEC AL., IOACHIMESCU I. şi ZAMFIRESCU I., Farmacia, **6**, 1960, p. 579.
37. SOMMER LIA, Farmacognozie, **1**, 1965
38. GROB K. şi GROB G., J. High, Resol. Chrom. **93**, 1979, p. 31.
39. NEGOESCU E., BOTEA, M., MUTIHAC L., FĂRĂIANU C., PALIBRODA N., şi CULEA M., Rev. Chim. **32**, n. 9, 1981, p. 901.

Intrat în redacţie: 12.III.1981

recenzie

A. V. BOBROV şi Z. M. MULDAHMETOV: Spectroscopia combinaţionovo raseiania sveta. **Spectroscopia Raman.** Ed. Nauka. Alma-Ata, 1981, 150 pag.

Efectul Raman, adică fenomenul de împrăştiere a luminii pe un sistem atomic, molecular sau pe un cristal şi care stă la baza spectroscopiei Raman constituie o metodă importantă şi eficace în studiul proprietăţilor, structurii şi compoziţiei substanţelor. Spectroscopia Raman se utilizează în prezent pe larg în fizică, chimie, biologie, medicină, precum şi în diferite domenii ale industriei. Spectroscopia Raman cu laser se aplică în prezent la studiul plasmei, al atomilor şi al moleculelor mari şi mici, al gazelor, al lichidelor şi al corpurilor solide (incluzînd polimeri, semiconductori, metale), al sistemelor biologice şi al organismelor vii. Unele metode noi ale spectroscopiei Raman, cum ar fi metoda efectului Raman stimulat, au devenit mijloace active de acţionare asupra substanţei, ceea ce are ca efect popularea anumitor nivele energetice, încălzirea mediului etc.

Autorii lucrării arată că deşi există o literatură bogată despre teoria efectului Raman, o expunere completă a metodelor experimentale utilizate în noile domenii ale spectroscopiei Raman lipseşte. Astfel, Bobrov şi Muldahmetov şi-au propus să elaboreze o monografie consacrată în mod special metodelor experimentale ale spectroscopiei Raman cu laser şi elaborării de aparatură şi se poate considera că au reuşit să prezinte o astfel de lucrare. Cartea este de fapt, un manual practic în care sînt expuse cazuri abordabile în laborator şi eficace pentru realizarea metodei.

Lucrarea cuprinde 5 capitole în care sînt prelucrate metode şi tehnici de lucru moderne şi anumite părţi teoretice necesare pentru o bună înţelegere a problemelor spectroscopiei Raman.

Capitolul 1 redă pe scurt bazele teoretice ale diferitelor procese de împrăştiere Raman: efectul Raman spontan, efectul Raman de rezonanţă, împrăştierea Raman pe polaritoni, activitatea optică în spectrele Raman, efectul Raman stimulat, efectul Raman invers, spectroscopia Raman antistokes coerentă.

Capitolul 2 se referă la diferitele tipuri de laseri utilizaţi în spectroscopia Raman, diferite tipuri de iluminatoare, sisteme cu recepţie şi de înregistrare a spectrelor Raman şi aparate spectrale ca asamblare şi construcţie.

În capitolul al 3-lea sînt expuse metode speciale de lucru utilizate în spectroscopia Raman. Deosebit de interesantă este partea referitoare la studiul micro probelor şi al monocristalelor, la modu de lucru la temperaturi joase şi ridicate la obţinerea spectrelor Raman la presiuni înalte, la obţinerea spectrelor Raman la substanţe care prezintă fluorescenţă etc. De asemenea, este prezentat modul de lucru şi de obţinere a spectrelor Raman la straturi superficiale şi în cazul moleculelor adsorbite pe suprafeţe metalice. Determinarea experimentală a parametrilor spectrelor Raman este expusă în capitolul 4. Informaţiile date aici se referă la observarea şi măsurarea frecvenţelor, măsurarea intensităţilor liniilor Raman şi a gradului de depolarizare.

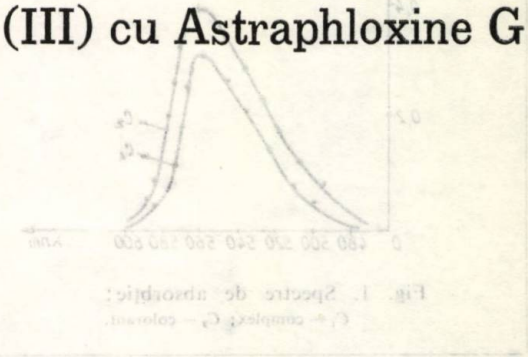
Capitolul 5 se referă la procese de împrăştiere speciale: împrăştierea pe polaritoni, activitatea optică în spectrele Raman, efectul Raman stimulat, hyper Raman efectul, împrăştierea Raman antistokes coerentă.

Fiecare capitol este bogat ilustrat cu scheme optice ale dispozitivelor şi ale aparatelor descrise. Lucrarea este însoţită de un material bibliografic bogat şi folositor pentru cei care lucrează în domeniul spectroscopiei Raman. În comparaţie cu alte lucrări apărute şi care tratează probleme ale spectroscopiei Raman moderne, deşi are o mai mică întindere, această lucrare este un îndrumător cu valoare de aplicare imediată în lucrările de laborator.

MARGARETA CRAIU

CECILIA CONSTANTINESCU
MARCELA GEORGESCU
GLORIA GHEORMA

Studiul spectrofotometric al reacției Tl (III) cu Astraphloxine G



C.Z. 543.42.062: 546.683.3

Reacția colorantului bazic Astraphloxine G cu anionul complex $TlBr_4^-$ este foarte sensibilă și reproductibilă. Combinația formată se extrage bine în benzen. Extractele benzenice au bune proprietăți spectrofotometrice, respectă legea Lambert—Beer între 0,25—1,75 μg Tl/10 cm³ și sînt stabile peste 48 ore. Sensibilitatea reacției este bună, ε = 80 000. Reacția poate fi folosită la determinarea spectrofotometrică a Tl(III).

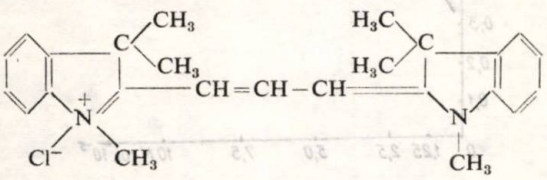
The reaction of the basic dyestuff Astraphloxine G with the complex anion $TlBr_4^-$ is very sensitive. The obtained combination was extracted in benzene (extractibility 88%). The benzenic extracts have good spectrophotometric properties, they observe the Bouguer Lambert-Beer Law between 0,25—1,75 μg Tl/10 cm³ and they are stable for more than 48 hours, ε = 80 000. The reagent can be used for the spectrophotometric determination of Tl(III).

Реакция щелочного красителя Astraphloxine G с комплексным анионом $TlBr_4^-$ является очень чувствительной и воспроизводимой. Образующееся соединение хорошо экстрагируется в бензоле. Бензольные экстракты обладают примечательными спектрофотометрическими свойствами, соблюдают закон Ламберта — Бира в интервале 0,25—1,75 μг Tl/10 см³ и являются устойчивыми свыше 48 часов. Чувствительность реакции равняется E=80 000. Реакцию можно применять при спектрофотометрическом определении Tl (III).

În această lucrare autorii și-au propus să studieze formarea combinației complexe dintre anionul $TlBr_4^-$ și colorantul bazic Astraphloxina G și pe această cale să extindă folosirea acestei combinații în chimia analitică a taliului.

În vederea acestui scop s-au studiat echilibrele între specii în soluții neapoase, condițiile optime de reacție, precum și compoziția compusului, a mecanismului de reacție și a proprietăților lor [1—4].

În acest sens se prezintă rezultatele spectrofotometrice asupra reacției dintre Tl(III) și Astraphloxine G în urma căreia se formează combinația complexă — tetrabromtalatul de Astraphloxine G. Formula reactivului Astraphloxine G este:



Dr. chim. CECILIA CONSTANTINESCU, studentă MARCELA GEORGESCU, studentă GLORIA GHEORMA, Institutul politehnic—București. Facultatea de tehnologie chimică.

Reactivii utilizați

1. Soluție apoasă de Tl (III) de concentrație 10^{-4}M; $5 \cdot 10^{-5}$M; soluția a fost preparată din $TlNO_3$ care a fost oxidat la $Tl(NO_3)_3$ la care apoi s-a stabilit titrul prin metoda gravimetrică cu KI.
2. Soluție de HBr, 3%.
3. Soluție de colorant Astraphloxine G (produs al firmei Bayer) de concentrație 10^{-4}M; 5.10^{-5}M.
4. Benzen și alți solvenți organici.
5. Soluții ale diverșilor cationi.

Modul de lucru

S-au luat probe în care concentrațiile lor în Tl (III) sînt cuprinse 0,1—20 μg Tl (III), la care s-a adăugat HBr corespunzător și soluție apoasă de colorant 5.10^{-5}M. S-a completat volumul probelor la 10 cm³ cu apă distilată după care s-au adăugat 10 cm³ benzen.

În mod analog s-au pregătit probele-martor care extrag o cantitate foarte mică de colorant.

Se agită probele, timp de 2 minute, se lasă să se separe fazele și se măsoară apoi extincția fazelor organice colorate în roz la λ=560 nm față de martor.

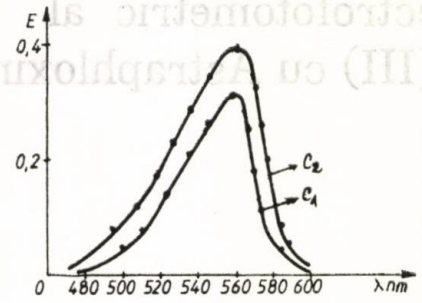


Fig. 1. Spectre de absorbție:
C_1 — complex; C_2 — colorant.

Spectrele electronice de absorbție

S-au determinat spectrele de absorbție atît pentru soluția apoasă de colorant, cît și pentru combinația complexă corespunzătoare extrasă în solventul organic.

Combinația complexă prezintă o extincție maximă a luminii la lungimea de undă $\lambda = 560$ nm, iar colorantul la $\lambda = 555$ nm.

Acest compus prezintă o deplasare batocromă cu 5 nm, față de extincția maximă a colorantului liber, ceea ce dovedește o structură nemodificată în urma complexării.

Influența solvenților

Tetrabromtalatul de Astraphloxine G rezultant din reacție, este insolubil în mediu apos, făcînd necesară extracția în solvent organic. În alegerea solventului s-a ținut seama ca acesta să extragă o cantitate cît mai mică de colorant liber și o cantitate maximă de complex. Solvenții testați au fost benzenul și amestecuri ale acestuia cu eter și cetone.

S-a ales ca solvent benzenul care nu este miscibil cu faza apoasă și care extrage complexul în proporție satisfăcătoare.

Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

DEPENDENȚA EXTINCȚIEI DE SOLVENTUL UTILIZAT

Solvent	Extincție	Solvent	Extincție
Benzen	0,46	Benzen + ciclohexonol, 2:1	0,36
Benzen + eter, 2:1	0,360	Benzen + metiletilcetonă, 2:1	0,17
Benzen + acetonă, 2:1	0,280	Benzen + metiletilcetonă, 4:1	0,42

Influența acidității asupra extincției în benzen a complexului

Reacția dintre Tl (III) și Astraphloxine G are loc în mediu acid. Sensibilitatea acestei reacții crește în ordinea folosirii acizilor: HCl; HBr; HI.

Tabelul 2

DETERMINAREA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE

Nr. crt.	Compus	μg Tl/cm³		ρ, %
		total introdus	total rămas în faza apoasă	
1	T(III)—Astraphloxine G	4,0	0,5	88
2	T(III)—Metil violet	4,5	0,5	90

În prezența HCl, reacția nu are loc, iar în HI sensibilitatea este maximă. Totuși folosirea lui nu este indicată deoarece eliberează iod care se extrage în solventul organic. Deci HBr este cel mai indicat în această reacție [2].

S-a studiat influența acidității soluției asupra extincției complexului menținîndu-se constanta concentrațiilor soluțiilor de Tl (III) și de reactiv, variind concentrația soluției de HBr de la $5 \cdot 10^{-3}$N la $2{,}5 \cdot 10^{-2}$N. S-a constatat că extincția în benzen a complexului este maximă la o concentrație de $1 \cdot 10^{-2}$N HBr.

Influența concentrației reactivului Astraphloxine G asupra extincției complexului

Luîndu-se probe cu un conținut de 10 μg Tl (III)/cm³ și variindu-se cantitatea de colorant ($5 \cdot 10^{-5}$M), ceilalți factori rămînînd neschimbați, se obține extincția maximă la concentrația de $5 \cdot 10^{-5}$M.

În figura 3 sînt date rezultatele pentru care extractibilitatea complexului este maximă în benzen.

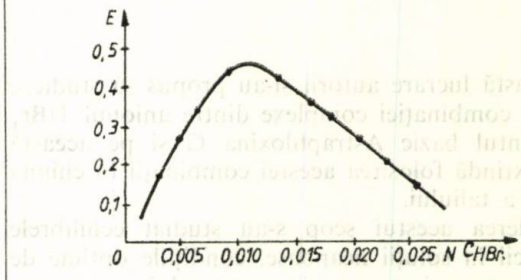


Fig. 2. Influența acidității asupra existenței complexului.

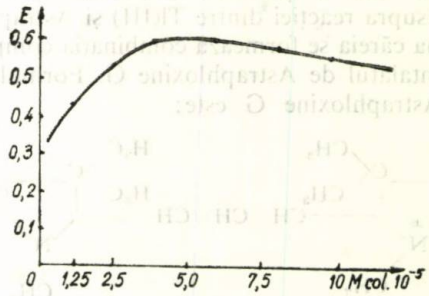


Fig. 3. Influența concentrației reactivului asupra extincției complexului.

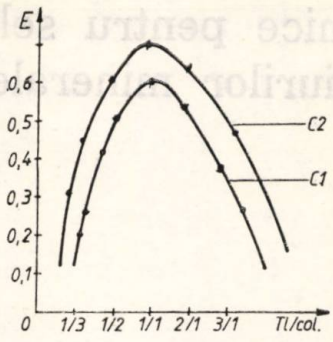


Fig. 4. Raportul de combinare:
C 1 — [Tl] = [col] = $1 \cdot 10^{-5}$ M; C 2 — [Tl] = [col] = $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M.

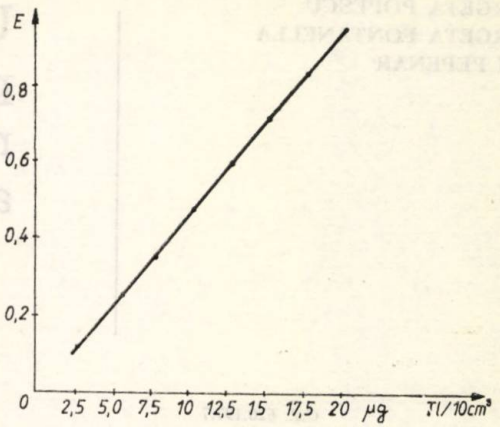


Fig. 5. Curba de calibrare.

Studiul compoziției și stabilitatea combinației complexe

Determinările spectrofotometrice prin metoda J o b [5] s-au efectuat folosind perechi de soluții izomolare, iar extractele benzenice au fost măsurate la $\lambda_{max} = 560$ nm.

Luîndu-se în ordonată extincția, și în abscisă raportul mol reactiv/mol metal s-au trasat curbele C_1 și C_2 (fig. 4) de unde rezultă că raportul de combinare anion complex-colorant este de 1:1, ceea ce dovedește că o singură grupare amino funcționează cationic.

Coeficientul de repartiție a fost determinat prin analiza Tl (III) după dezagregarea în flacoane Kjeldahl a fazelor apoase cu H_2SO_4 concentrat și H_2O_2, rezultate de la separarea complexului tetrabromtalat de Astraphloxine G. Conținutul diluat din flacoane a fost tratat cu metil violet în condițiile optime recomandate de literatură. Raportul de distribuție q este raportul dintre concentrația Tl (III) în faza organică și concentrația Tl (III) din faza apoasă.

$$q = \frac{\mu g\ Tl/cm^3 \text{ faza organică}}{\mu g\ Tl/cm^3 \text{ faza apă}}$$

Randamentul de extracție este dat de relația:

$$\rho\ \% = \frac{100\,q}{q + \dfrac{V_{H_2O}}{V_{org.}}}$$

unde:

V_{H_2O} este volumul fazei apoase;

V_{org} — volumul fazei organice.

După cum se vede din tabelul 2 s-a găsit la compusul taliu—Astraphloxine G un bun randament de extracție.

Graficul de etalonare

Pentru trasarea graficului de etalonare s-au luat probe cuprinse între 0,20—2,7 μg de Tl (III) la care s-au adăugat 0,2 cm³ HBr 3%; 0,5 cm³ soluție $5 \cdot 10^{-5}$M de reactiv s-a completat cu apă la 10 cm³ și apoi s-au adăugat 10 cm³ de benzen.

Cu extincțiile găsite, în funcție de concentrația Tl (III) s-a trasat graficul de etalonare (fig. 6) de unde rezultă că legea Bouguer-Lamber-Beer este respectată în domeniul de concentrație 0,25—1,75 μg Tl/10 cm³.

Coeficientul molar de extincție calculat după trasarea dreptei de etalonare este $\varepsilon = 80\,000$.

Succesiunea adăugării reactivilor a fost stabilită urmărindu-se acțiunea logică a fiecăruia și apoi verificată prin încercări.

Astfel se formează mai întîi complexul $HTlBr_4$, apoi are loc reacția cu Astraphloxine G urmată de extracția în solvent. Deci ordinea adăugării reactivilor este: soluția de Tl (III), soluție de HBr, soluția de colorant și solventul.

Dintre ionii care interferă au fost studiați acei ioni care însoțesc ionul Tl (III) în roci, minereuri, concentrate și aliaje, și acei ioni care au dat reacții asemănătoare.

Folosind condițiile optime de reacție s-a constatat că nu interferă: Ga (III), In (III), Fe (III), și Au (III) pînă la concentrația de 10^{-3}M. S-a stabilit că nici unul dintre acești cationi nu interferă.

Prin rezultatele prezentate în această lucrare, obținute în urma cercetărilor întreprinse s-a adus o contribuție la studiul echilibrului combinațiilor complexe de Tl (III) în solvenți organici și s-a pus la punct o nouă metodă analitică pentru determinarea Tl (III).

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, C. și CONSTANTINESCU, GH. Rev. Roumaine chim. **21**, 1976 p. 391.
2. CONSTANTINESCU, C. Teză de doctorat Univ. „Al. I. Cuza"—Iași, 1974.
3. CONSTANTINESCU, C. Rev. Chim. **2**, 1974 p. 165.
4. CONSTANTINESCU, C. Rev. Chim. **24**, 1973, p. 565.
5. JOB, P., Ann Chim. (France), **9**, 1928, p. 113.

Intrat în redacție: 25.IV.1980

GEORGETA POPESCU
GEORGETA FONTANELLA
IOAN PEPENAR

Utilizarea metodei potențiodinamice pentru selecția rapidă a uleiurilor minerale anticorosive

C.Z. 620.197.7

În lucrare se prezintă rezultatele obținute prin metoda potențiodinamică privind studiul proprietăților protectoare a unor uleiuri minerale anticorosive. Analiza curbelor de polarizare anodică și catodică a electrozilor de oțel acoperiți cu o peliculă de ulei, a permis clasificarea uleiurilor experimentate din punct de vedere al eficacității lor anticorosive și explicarea mecanismului acțiunii protectoare a inhibitorilor de coroziune solubili în ulei.

The paper presents the results obtained by the potentiodynamic method regarding the study of the protection properties of some anticorrosive mineral oils. The analysis of the anodic and cathodic polarization curves of the steel electrodes covered with an oil film permitted the classification of the tested oils concerning their anticorrosive efficiency and the explanation of the protection action of the oil-soluble corrosion inhibitors.

В работе излагаются результаты, полученные при изучении потенцио-динамическим методом защитных свойств некоторых антикоррозионых минеральных масел. Анализ кривых анодной и катодной поляризации стальных электродов, покрытых пленкой масла позволил классифицировать испытанные масла с точки зрения их антикоррозионной эффективности и объяснить механизм защитного действия маслорастворимых игибиторов коррозии

Uleiurile anticorosive sînt utilizate pe scară largă pentru protecția temporară a pieselor și utilajelor metalice pe perioada depozitării și transportului, durata protecției variind de la o lună la 12 luni, în funcție de eficacitatea peliculei de pe suprafața metalică.

Din punctul de vedere al compoziției lor, uleiurile anticorosive sînt constituite din uleiuri minerale rafinate provenite din țițeiuri selecționate, aditivate cu săpunuri cu cation mixt din hidrocarburi grele oxidate sau din acizi grași, și cu adaosuri de inhibitori de coroziune. Săpunurile metalice conferă uleiului o bună aderență și constituie mediul de solubilizare pentru inhibitorul de coroziune.

În general, în cazul inhibitorilor de coroziune organici cum sînt aminele și derivații azoici existenți în compoziția uleiurilor anticorosive, fenomenul care produce reducerea vitezei proceselor de coroziune este adsorbția inhibitorilor pe suprafața metalului ce se protejează [1—3].

Pentru studiul mecanismului acțiunii protectoare a inhibitorilor de coroziune solubili în ulei, respectiv a cineticii reacțiilor de electrod sub pelicula de ulei, se pot utiliza cu succes metodele electrochimice. Pentru măsurătorile electrochimice se pot folosi și extractele apoase ale uleiurilor, însă în acest caz procesul poate fi influențat de hidroliza aditivilor folosiți la prepararea uleiurilor [4].

În această lucrare se prezintă rezultatul cercetărilor privind eficacitatea protectoare a unor uleiuri anticorosive indigene, utilizînd metoda potențiodinamică.

Metoda de lucru

Au fost experimentate 6 uleiuri anticorosive, elaborate și fabricate în țară, ale căror principale caracteristici sînt prezentate în tabelul 1.

Comportarea electrochimică a oțelului acoperit cu o peliculă de ulei protector în soluția de electrolit (NaCl 3%) a fost studiată prin metoda potențiodinamică. Curbele de polarizare anodice și catodice s-au trasat cu ajutorul unui potențiostat PS-20 în regim dinamic, viteza de baleiere a potențialului fiind de 66,6 mV/min., și utilizînd un înregistrator X—Y tip EMG (fig. 1).

Electrodul de lucru, sub formă de sîrmă de oțel de înaltă rezistență mecanică SBP I $\varnothing$ =4 mm (STAS 6482/2—74), a avut o suprafață activă (suprafața laterală) de 5 cm^2. Suprafața de lucru a fost polisată cu hîrtie metalografică (pînă la o granulație de 800), apoi a fost degresată în benzen și spălată în acetonă.

Dr. chim. GEORGETA POPESCU, ICECHIM — București. Centrul de chimie fizică.
Ing. GEORGETA FONTANELLA, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.
Ing. IOAN PEPENAR, Institutul de cercetări în construcții și economia construcțiilor — București.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE ULEIURILOR ANTICOROSIVE EXPERIMENTATE

Nr. crt.	Caracteristica	Tipul uleiului						Metoda de determinare
		UP_2	UP_4	UP_7	UP_{8-1}	UP_{8-2}	UP_8 ind.	
1	Reziduu fix, %	98	70	98	98	98	98	STAS 10227/1-75
2	Natura solventului	white spirit			—	—	—	—
3	Grosimea peliculei (prin imersie), μ	11,5	16	25	11,2	12	22,7	C.S. 170-73
4	Densitate la 20°C, g/cm³	0,7850	0,8300	0,8830	0,8677	0,8850	0,8750	STAS 35-73
5	Punct de inflamabilitate, M.P., °C	170	85	186	170	169	168	STAS 23-68
6	Aderență 24 la 60°C, mg/cm²	0,75	0,83	1,5	0,33	0,21	0,98	STAS 917-73
7	Viscozitate la 50°C, cSt	37	48	52	24,5	35	41	STAS 117-66

Pelicula de ulei s-a aplicat pe electrod prin imersie la temperatura camerei, iar după o jumătate de oră de menținere în poziție verticală electrodul protejat s-a introdus în celula cu soluție de electrolit.

Drept electrod de comparație s-a folosit electrodul de calomel saturat (ECS), iar ca electrod auxiliar un electrod de platină lucioasă cu suprafața de 5 cm².

Rezultate și discuții

Curbele de polarizare s-au trasat după o oră de menținere în soluție a electrozilor acoperiți cu pelicula de ulei, la temperatura camerei. Înregistrarea curbelor s-a făcut pornindu-se întotdeauna de la potențialul mixt al stării staționare.

În figura 2 sînt prezentate curbele de polarizare anodice și catodice trasate în soluție de NaCl 3% pentru oțelul neacoperit și acoperit cu pelicule de ulei anticorosive.

Din curbele de polarizare s-au calculat gradele de control al procesului de coroziune pentru densitatea de curent de 100 $\mu A/cm^2$ cu ajutorul relației:

$$\% C_{a,c} = \frac{\Delta E_{a,c}}{\Delta E_a + \Delta E_c} \cdot 100$$

în care:

$C_{a,c}$ este gradul de control anodic sau catodic, %;

E_a — polarizația anodică, mV;

E_c — polarizația catodică, mV.

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

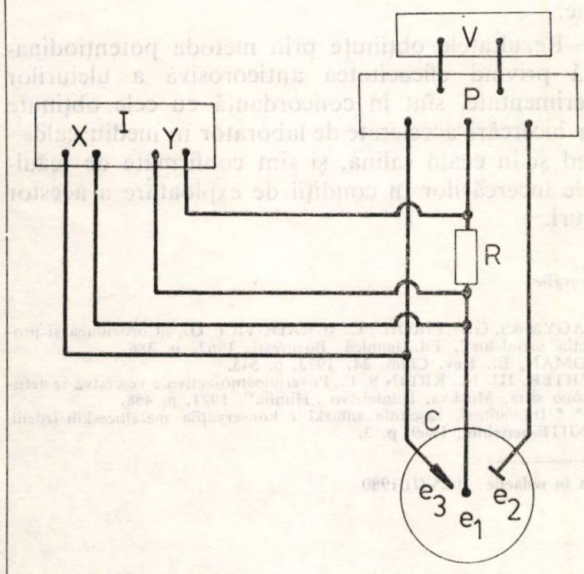


Fig. 1. Schema electrică a instalației pentru înregistrarea curbelor potențiodinamice:
P— potențiostat; *V*— variator; *I* — înregistrator X—Y; *C* — celula de lucru; e_1 — electrod de lucru; e_2 — electrod auxiliar de platină; e_3 — electrod de comparație (calomel saturat); *R*— rezistență chimică.

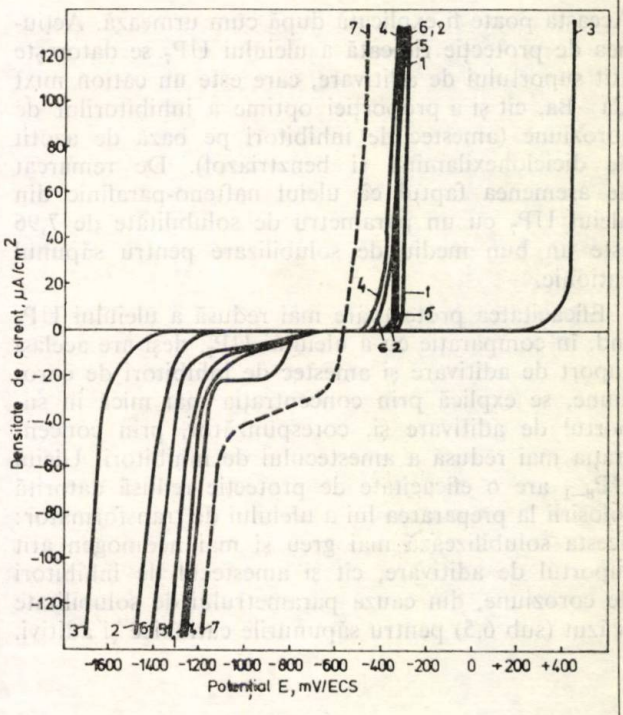


Fig. 2. Curbe potențiodinamice anodice și catodice pentru oțelul acoperit cu pelicule de uleiuri anticorosive:
1 — UP_2; *2* — UP_4; *3* — UP_7; *4* — UP_{8-1}; *5* — UP_{8-2}; *6* — UP_8 ind.; *7* — oțel neacoperit.

Tabelul 2

GRADELE DE CONTROL ANODICE ŞI CATODICE AL PROCESULUI DE COROZIUNE A OŢELULUI, SUB PELICULA DE ULEI

Nr. crt.	Tipul uleiului	C_c, %	C_a, %
1	UP_2	88,6	11,4
2	UP_4	86,8	13,2
3	UP_7	55,2	44,8
4	UP_{8-1}	83,3	16,7
5	UP_{8-2}	80,4	19,6
6	$IP_{8\ ind.}$	89,5	10,5

Acţiunea de protecţie a inhibitorilor de coroziune solubili în uleiurile experimentate, aşa cum rezultă din examinarea curbelor de polarizare şi a datelor prezentate în tabelul 2, se poate rezuma după cum urmează:

— pentru uleiurile UP_4, UP_8 ind., UP_{8-1}, UP_{8-2} şi UP_2 reducerea vitezei de coroziune a oţelului se bazează în principal pe frînarea reacţiei catodice (prin creşterea polarizaţiei catodice) şi într-o măsură redusă şi pe frînarea reacţiei anodice;

— pentru uleiul UP_7 se produce inhibiţia într-o măsură aproximativ egală atît a reacţiei catodice, cît şi a reacţiei anodice, ceea ce explică efectul protector apreciabil al acestui ulei, în comparaţie cu al celorlalte uleiuri.

Eficacitatea protectoare a uleiurilor experimentate creşte în ordinea:

$$UP_{8-1}<UP_2<UP_{8-2}<UP_8 \text{ ind.} <UP_4<UP_7.$$

Aceasta poate fi explicată după cum urmează. Acţiunea de protecţie ridicată a uleiului UP_7 se datoreşte atît suportului de aditivare, care este un cation mixt Ca—Ba, cît şi a proporţiei optime a inhibitorilor de coroziune (amestec de inhibitori pe bază de azotit de diciclohexilamină şi benztriazol). De remarcat de asemenea faptul că uleiul nafteno-parafinic din uleiul UP_7 cu un parametru de solubilitate de 7,96 este un bun mediu de solubilizare pentru săpunul cationic.

Eficacitatea protectoare mai redusă a uleiului UP_8 ind. în comparaţie cu a uleiului UP_7, deşi are acelaşi suport de aditivare şi amestec de inhibitori de coroziune, se explică prin concentraţia mai mică în suportul de aditivare şi, corespunzător, prin concentraţia mai redusă a amestecului de inhibitori. Uleiul UP_{8-1} are o eficacitate de protecţie redusă datorită folosirii la prepararea lui a uleiului de transformator: acesta solubilizează mai greu şi mai neomogen atît suportul de aditivare, cît şi amestecul de inhibitori de coroziune, din cauza parametrului de solubilitate scăzut (sub 6,5) pentru săpunurile cationice şi aditivi.

Rezultatele obţinute prin metoda electrochimică privind eficacitatea anticorosivă a uleiurilor experimentate sînt în concordanţă cu cele obţinute anterior de IPCE-Bucureşti prin încercări accelerate de laborator în mediu cald-umed şi în ceaţă salină.

De asemenea, rezultatele privind eficacitatea anticorosivă ridicată a uleiului UP_7 sînt confirmate de rezultatele folosirii în exploatare (o durată de circa 3 ani) a acestui ulei în protecţia rulmenţilor de la Întreprinderile de rulmenţi-Braşov şi Alexandria şi a pieselor metalice de schimb de la Întreprinderea de autocamioane şi Uzinele „Tractorul" Braşov.

Concluzii

Metoda potenţiodinamică de trasare a curbelor de polarizare anodice şi catodice este o metodă rapidă, selectivă şi eficientă pentru studiul comparativ al eficacităţii protectoare a uleiurilor anticorosive, care permite atît selecţia uleiurilor în faza de elaborare, cît şi verificarea proprietăţilor protectoare a acestora după o anumită perioadă de utilizare la beneficiari.

— Eficacitatea anticorosivă a uleiurilor experimentate creşte în ordinea: $UP_{8-1}<UP_2<UP_{8-2}<UP_8$ ind. $<UP_4<UP_7$.

Creşterea polarizaţiei catodice în cazul uleiurilor UP_4, UP_8 ind., UP_2, UP_{8-1} şi UP_{8-2} duce la concluzia că inhibitorii solubili în aceste uleiuri acţionează în principal asupra procesului catodic.

În cazul uleiului UP_7 se produce frînarea într-o măsură aproximativ egală atît a procesului catodic, cît şi a procesului anodic, ceea ce explică efectul protector apreciabil al acestui ulei, comparativ cu al celorlalte uleiuri experimentate.

— Eficacitatea protectoare a uleiurilor anticorosive este influenţată de puterea de solubilizare a uleiului pentru suportul de aditivare şi inhibitorii de coroziune.

— Rezultatele obţinute prin metoda potenţiodinamică privind eficacitatea anticorosivă a uleiurilor experimentate, sînt în concordanţă cu cele obţinute prin încercări accelerate de laborator în mediu cald—umed şi în ceaţă salină, şi sînt confirmate de rezultatele încercărilor în condiţii de exploatare a acestor uleiuri.

Bibliografie

1. HAGYMAŞ, GH., FIROIU, C. şi RADOVICI, O., „Coroziunea şi protecţia metalelor". Ed. tehnică, Bucureşti, 1963, p. 386.
2. ROMAN, E., Rev. Chim. **24**, 1973, p. 545.
3. ŞEHTER, IU. N., KREIN S. E., Poverhnostno-activnîe veşcestva iz neftianogo sîria, Moskva, Izdatelstvo „Himiia", 1971, p. 488.
4. * * * Inghibitorî, zaşcitnîe smazki i konservaţiia metalliceskih izdelii, TNIITE-neftehim, 1969, p. 3.

Intrat în redacţie: 14.VIII.1980

JÁNOS FAZAKAS

Determinarea plumbului din unele ape minerale carbogazoase prin spectrometrie de absorbție atomică cu tub de grafit

C.Z. 546.81 : 543.54

Plumbul poate fi determinat din apele minerale carbogazoase prin spectrometrie de absorbție atomică cu tub de grafit. Pipetarea manuală nu este recomandabilă din cauza interferențelor prin ocluziune. Depunerea probei sub formă de aerosoli, elimină aceste interferențe. Deși forma picurilor se schimbă în ape minerale față de soluțiile pure, atît înălțimea, cît și aria lor rămîne neschimbată. Absorbția nespecifică de fond este suficient de mică pentru a putea fi compensată de arcul de deuteriu folosit.

Deoarece în cazul apelor minerale volatilizarea plumbului este întîrziată nu mai apar efecte de condensare/revaporizare. Precizia determinărilor este mai bună în apele minerale decît în soluții pure.

Lead may be determined in carbogaseous mineral waters by graphite furnace — atomic absorption spectrometry. Manual pipetting gives poor recoveries, while deposition of the sample as a spray gives 100% recoveries probably owing to the elimination of matrix occlusion interferences. Though peak shapes and parameters are different for pure solutions and mineral water samples, peak height and area remain unchanged. Background absorption is small enough to be efficiently compensated using the deuterium arc. Since in the case of mineral waters, the vaporization of lead is delayed as compared to pure solutions, no condensation/revaporization effects occur. Since the time resolution of the instrumentation used is relatively poor, the slower evolution of the peak in the case of mineral waters also means an improved precision as compared to pure solutions.

Свинец в некоторых углекислых минеральных водах можно определять атомно — абсорбционной спектрометрией с графитной трубкой. Ручное пипетирование не рекомендуется из — за интерференции окклюзией. Нанесение пробы в виде аэрозолей, устраняет эти интерференции. Хотя форма пиков меняется в минеральных водах по сравнению с чистыми растворами, как высота, так и площадь их остаются постоянными. Неспецифическая фоновая абсорбция является достаточно малой чтобы быть скомпенсированной используемой дейтерьевой другой. Так как в случае минеральных вод волатилизация свинца запаздана, эффекты конденсации (переиспарения устранены. Точность определений лучше в минеральных водах чем в чистых растворах.

Determinarea microelementelor din apele minerale este de o deosebită importanță atît din punct de vedere balneologic și alimentar, cît și geochimic și eventual chiar toxicologic. În lucrări anterioare publicate [1—3], s-a tratat analiza litiului și manganului [1, 2] și a cuprului și cromului [3], cu posibile aplicații la prospecțiunile hidrogeochimice.

Plumbul a fost identificat în apele minerale din Franța de Bardet [4], care a folosit spectrografia de emisie. În aureola mofetică Gurghiu-Călimani-Harghita plumbul în ape minerale a fost identificat tot prin spectrografia de emisie de Bányai [5].

Într-o recentă lucrare [6] se descrie determinarea plumbului și a altor elemente prin spectrografie de emisie, după preconcentrare prin extracție cu solvenți și evaporare. Deși această tehnică are avantajul de a fi multielement, ea ni se pare foarte susceptibilă la erori și contaminări, din cauza complexității ei.

Apariția unei aparaturi mai perfecționate permite atît îmbunătățirea limitelor de detecție, cît și lărgirea gamei de elemente detectabile în apele minerale. Autorul a decis astfel să continue studiile pe apele minerale carbogazoase din aureola mofetică Gurghiu-Călimani-Harghita, tot prin spectrometria de absorbție atomică. Este de menționat că această lucrare are doar un caracter metodologic. Analizele efective ale unui mare număr de izvoare vor fi publicate separat.

Ing. JÁNOS FAZAKAS, Centrul de spectrochimie analitică — București.

Partea experimentală

S-a folosit atomizorul electrotermic al firmei Instrumentation Laboratory Inc. model 555B CTF. Acest atomizor are o viteză de încălzire foarte rapidă, controlată prin feedback de un termocuplu. S-au folosit tuburi de grafit pirolitic sau normal, în starea lor livrată de producător. Drept gaz de

Tabelul 1

MACROELEMENTELE CE FORMEAZĂ MATRICEA APELOR MINERALE STUDIATE

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Borsec Sonda 4	50,0	9,0	398–417	107–136	14,3	37–40	1700–1850
Perla Harghitei	127	8,7	115	11,2	8,9	1,2	650,0
Tuşnad Sonda 2	($Na^+ + K^+$) (300 – 542)		240–270	30–100	297,1	24	1342
Biborţeni	270	36	271	99,9	–	9,1	1939
Poiana Negri	279,7	23,5	3,6	44,5	49,3	–	2058

purjare s-a folosit argon de mare puritate (99,997% Messer Griesheim) la un debit de circa 4,7 l/m. Probele au fost depuse în tuburile încălzite la 150°C sub forma unui aerosol [7] cu ajutorul autosamplerului FASTAC 254. Volumul probei depuse este în funcţie de timp, astfel încît în condiţiile de lucru ale autorului, 1 s corespunde la circa 1 microlitru de probă. S-au folosit timpi de depunere de 10 s. Calcinarea s-a făcut la 550°C după cum recomandă producătorul [8], dar atomizarea s-a făcut la 2 000°C pentru 5 sau 10 s. S-a folosit viteza maximă de creştere a temperaturii (Ramp O).

Etaloanele au fost preparate prin diluarea unei soluţii-mumă de 1 000 p.p.m. Conform producătorului (Pierce Inorganics B.V., Olanda) etalonul a fost preparat din azotat de plumb. Etaloanele diluate au fost acidulate la 0,05% HNO_3 şi au fost analizate în maximum 1 oră de la preparare. Diluările s-au făcut cu apă tetradistilată din recipient de cuarţ.

Măsurătorile de absorbanţă s-au efectuat cu un spectrometru de absorbţie atomică IL 551 Video. Aparatul a fost folosit în modul simplu fascicul, pentru a-i mări rezoluţia de timp. Migrarea liniei de fond a fost compensată prin folosirea frecventă a autozeroului aparatului. Drept sursă de radiaţii s-a folosit o lampă cu cavitate catodică [9] a firmei Jarrell-Ash operată la 5 mA. S-a folosit lungimea de undă de 283,3 nm cu o fantă de 1,0 nm. Voltajul fotomultiplicatorului a fost de 700 V.

Pentru compensarea absorbţiei de fond s-a folosit un arc de deuteriu operat la 250 mA.

Măsurătorile au fost făcute fie în înălţimea picului (peak height, PH), fie în aria picului (peak area, PA), după cum se specifică în continuare în text. Forma şi parametrii picurilor au fost studiaţi pe afişajul video al spectrometrului. Datele prezentate reprezintă media a cîteva sute de determinări efectuate de-a lungul a circa 6 luni.

Apele minerale au fost procurate din comerţ, pentru analiză selectîndu-se doar ape îmbuteliate corespunzător. După deschiderea sticlelor apele au fost decarbonatate prin agitare şi s-a adăugat HNO_3 pînă la 0,05%.

Rezultate şi discuţii

1. *Probleme fundamentale*

Plumbul este elementul cel mai studiat prin spectrometria de absorbţie atomică cu tub de grafit [10]. Trei lucrări mai importante sînt de dată recentă. Folosind modificarea de matrice cu NH_4NO_3 Slavin şi Manning [11] reuşesc să determine plumbul în soluţii saline concentrate. Într-o lucrare următoare aceşti autori [12] propun vaporizarea probei de pe o platformă L'vov [13, 14] plasată în tubul de grafit. Prin eliminarea multor interferenţe în fază de vapori se obţin astfel rezultate interesante. Autorii menţionează că totuşi carburarea platformei cu molibden şi modificarea de matrice cu NH_4NO_3 rămîn necesare în analiza probelor reale.

O altă metodă de reducere a interferenţelor a fost încercată de Kahn şi colab. [15]. Este de presupus [16, 17] că cel puţin o parte a efectelor de matrice se datorează ocluziunii analitului în macrocristalele formate de sărurile matricei la uscarea probei. Depunînd proba în tubul de grafit sub formă de aerosol [7] ar fi de aşteptat ca aceste interferenţe să dispară sau în orice caz să fie reduse. Într-adevăr, conform lui Kahn şi colab. [15] interferenţele asupra plumbului sînt mult reduse la depunerea de aerosol, comparativ cu pipetarea manuală.

Deoarece prin modificările de matrice există riscul să se contamineze proba, autorul a considerat necesar să urmărească determinarea plumbului fără să recurgă la acestea. Aparatura folosită pentru acest studiu este similară cu cea a lui Kahn şi colab. [15].

2. *Optimizarea regăsirii etalonului adăugat*

Matricea apelor minerale fiind destul de complexă este important să se dea concentraţiile aproximative ale macroelementelor constituente ale matricei (tabelul 1).

Nici una dintre apele minerale studiate nu a conţinut plumb în urme detectabile. Este posibil ca acesta să se fi pierdut la tratamentele de deferizare sau să se fi absorbit pe suprafaţa sticlei. În această situaţie s-au adăugat artificial la diferite ape minerale cantităţi cunoscute de etalon, astfel încît concentraţia să fie de 0,05 p.p.m. plumb. S-a făcut apoi analiza acestor ape în condiţiile de lucru descrise în partea experimentală, pentru a vedea dacă se regăseşte cantitatea de etalon adăugat. Folosind temperatura de 1 800°C recomandată de producător [8] pentru analiza unor soluţii pure, nu s-a regăsit decît circa 80% din cantitatea adăugată atît în PA, cît şi în PH. Folosind însă o temperatură de atomizare de 2 000°C se regăseşte 100% din plumbul adăugat. atît în PA, cît şi în PH. Explicaţia celor prezentate anterior este, că probabil la atomizarea la 1800°C plumbul ce se volatilizează sub formă de halogenură, scapă din atomizor fără să fie disociat.

Folosind pipetarea manuală nu s-au putut regăsi mai mult de 75–80% din cantitatea adăugată, indiferent de temperatura de atomizare. Este însă de menţionat că în cazul pipetării manuale, folosirea tuburilor de grafit normal a dat rezultate mai bune. În cazul depunerii de aerosol, regăsirile au fost identice indiferent de natura grafitului folosit. Acest fenomen a fost deja remarcat [10] la depunerea electrostatică a pulberilor din atmosferă în tuburi de grafit.

3. *Forma şi parametrii picurilor de atomizare*

Este remarcabilă schimbarea formei picului de atomizare în cazul apelor minerale comparativ cu soluţiile pure de plumb. După cum se vede din figura 1 (curba *1*, linia continuă) la atomizarea plumbului din soluţii apoase pure, se obţine un pic ascuţit, urmat de un umăr la circa 2 s de la începutul atomizării. Picul foarte ascuţit se datoreşte vitezei mari de evoluţie a norului atomic, care la rîndu-i este determinată de viteza mare de creştere a temperaturii atomizorului. Umărul de la circa 2 s se datoreşte probabil unor efecte de condensare/revaporizare la capetele mai „reci" ale tubului. În cazul atomizării plumbului dintr-o matrice de apă minerală forma picului se schimbă radical. După cum se vede din figura 1 (curba *3*, linia punctată), deşi timpul de apariţie (t_{app}) al semnalului nu se schimbă, evoluţia sa pînă la maximum de absorbţie (timpul de atomizare, t_{at}) este mult mai lentă. Aceasta se datoreşte probabil faptului că în pofida depunerii de aerosol, totuşi o parte din analit este oclus în macrocristalele matricei, ceea ce încetineşte viteza de evoluţie a norului atomic. Cu toate acestea, evoluţia norului atomic rămîne suficient de rapidă pentru a atomiza complet proba

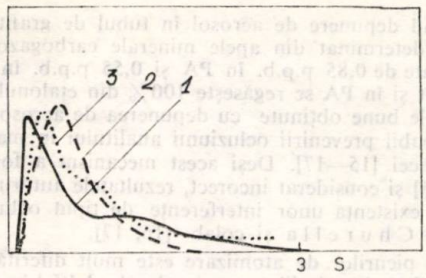


Fig. 1. Forma picurilor de atomizare a plumbului la 2 000°C:
1 — soluţii apoase pure: *2* — ape minerale; *3* — evoluţia fondului

înainte ca vreo parte a atomilor să părăsească zona activă a tubului. Aceasta este dovedită şi de faptul că PH este identic indiferent dacă plumbul este atomizat din soluţie apoasă pură sau matrice de apă minerală. Drept consecinţă a timpului mai lung de atomizare (t_{at}) timpul de pic (t_{pk}) va fi deplasat şi el spre valori mai mari de timp comparativ cu atomizarea unei soluţii pure.

Partea descrescătoare a picului este iarăşi diferită ca formă la matricea de apă minerală, faţă de apa distilată. Cel mai remarcabil lucru este dispariţia umărului de la circa 2 s, care apare la atomizarea soluţiei apoase pure. Se consideră că acesta este rezultatul evoluţiei mai lente a norului atomic în partea iniţială a picului. Această întîrziere permite capetelor tubului de grafit să se încălzească suficient, astfel ca să nu mai aibă loc recondensarea atomilor. Drept consecinţă directă a evitării recondensării picul se termină (t_{end}) mult mai rapid în cazul apei minerale, decît în cazul soluţiei apoase pure. Din cele anterioare rezultă că şi durata totală a picului t_{dtspl} va fi mult mai scurtă în cazul apelor minerale. Cu toate acestea, datorită faptului că randamentul de atomizare al ambelor sisteme este identic, atît în cazul apelor minerale, cît şi în cazul soluţiilor apoase pure, PA rămîne constantă.

Parametrii de timp ce caracterizează picurile plumbului atomizat din soluţii pure şi ape minerale sînt redaţi în tabelul 2. Parametrii de timp sînt cei definiţi de Chakrabarti şi colab. [18, 19]. De notat că în cazul atomizării din soluţii pure nu s-a calculat timpul de rezidenţă al atomilor (t_{res}), deoarece efectele de condensare/revaporizare menţionate anulează validitatea măsurătorilor.

Tabelul 2

PARAMETRII DE PIC AI PLUMBULUI ÎN SOLUŢII APOASE PURE ŞI APE MINERALE, EXPRIMAŢI ÎN SECUNDE

	t_{app}	t_{pk}	t_{at}	t_{res}	t_{end}	$t_{displ.}$
Soluţii pure	0,11	0,22	0,11	0,45	3,00	2,89
Ape minerale	0,11	0,56	0,45	0,63	1,80	1,69

Temperatura de atomizare 2000°C. Pentru alte detalii vezi partea experimentală.

4. *Evoluţia fondului de absorbţie nespecifică*

Pentru a compensa erorile ce pot surveni din cauza pierderilor nespecifice de radiaţie, în decursul experienţelor s-a folosit compensatorul de fond cu arc de deuteriu. Pentru a preveni eventualele erori de supra- sau subcompensare, autorul a aliniat cu deosebită grijă cele două surse de radiaţii [20] (LCC şi arcul de D_2).

Nefolosind modificatori de matrice ca azotatul de amoniu [11, 12] sau modificatori de analit, cum este acidul fosforic [21] şi astfel făcînd calcinarea doar la 550°C, sărurile ce formează matricea se vor volatiliza împreună cu plumbul în faza de atomizare. Pentru a avea o corecţie validă, absorbţia de fond împreună cu absorbţia atomică nu trebuie să depăşească nivelul de 1 unitate de absorbanţă.

Evoluţia în timp a absorbţiei nespecifice este de asemenea importantă. Este de preferat ca matricea să se volatilizeze înainte sau după picul analitului şi nu în acelaşi timp cu acesta. Pentru a realiza acest lucru Slavin şi Manning [11] au folosit o viteză foarte lentă de încălzire a tubului de grafit, putînd să separe astfel în timp picul de absorbţie atomică de cel al sărurilor matricei.

În cazul acesta absorbţia nespecifică are o evoluţie interesantă după cum se vede din figura 1 (curba *2*, linia întreruptă). Se poate observa că matricea se volatilizează mai tîrziu decît plumbul din apa distilată, dar mai rapid decît plumbul din apa minerală. Drept consecinţă, va apărea un umăr pe picul de volatilizare a matricei la circa 1 s de la începutul fazei de atomizare, dar acesta este mult diminuat faţă de cazul plumbului din soluţia pură. Aceasta se datoreşte probabil, cum s-a menţionat, încălzirii mai puternice a capetelor tubului de grafit, ceea ce reduce posibilitatea condensării şi revaporizării ulterioare. Este de menţionat că picul absorbţiei nespecifice nu se termină nici după 3 s, ceea ce face necesară folosirea unor timpi de atomizare mai lungi (10 s), sau introducerea în program a unei faze de curăţire („clean") la 2800°C pentru 5 s. Deoarece folosirea „clean"-ului reduce considerabil viaţa tubului de grafit s-a ales folosirea timpilor mai lungi de atomizare. Parametrii de timp ce caracterizează picul matricei sînt trecuţi în tabelul 2. Este de menţionat că din nou nu s-a calculat timpul de rezidenţă (t_{res}). Aceasta se datoreşte faptului că similar cazului plumbului din soluţia pură, efectele de condensare/revolatilizare anulează validitatea măsurătorilor.

5. *Curbe de calibrare, sensibilitate, precizie şi limite de detecţie*

Curbele de calibrare a plumbului au fost construite folosind diferiţi timpi de depunere a aerosolului cu ajutorul autosamplerului FASTAC 254, simulînd astfel diferite concentraţii de analit. Nu s-au folosit timpi de depunere sub 5 s, deoarece s-a observat [22] că sub această valoare comportamentul semnalului este neliniar. Aceasta se datoreşte faptului [22] că termocuplul reacţionează lent la schimbarea de temperatură a tubului, cauzată de depunerea de aerosol, ceea ce duce la o răcire semnificativă a acestuia (de pînă la 50°C), astfel rezultînd o reducere a eficienţei de depunere a aerosolului [7, 22].

Curbele de calibrare în PA şi PH sînt trecute în figura 2. După cum era de aşteptat PA dă curbe de calibrare mai liniare decît în PH în ambele matrice. Aceasta se explică prin faptul că în cazul lui PA importanţa relativă a picului avînd absorbţia maximă este mică în raport cu aria totală. Este de notat şi faptul că în cazul apelor minerale curbele de calibrare par a fi mai liniare decît în cazul soluţiilor pure, atît în PA, cît şi în PH. Aceasta se poate explica probabil

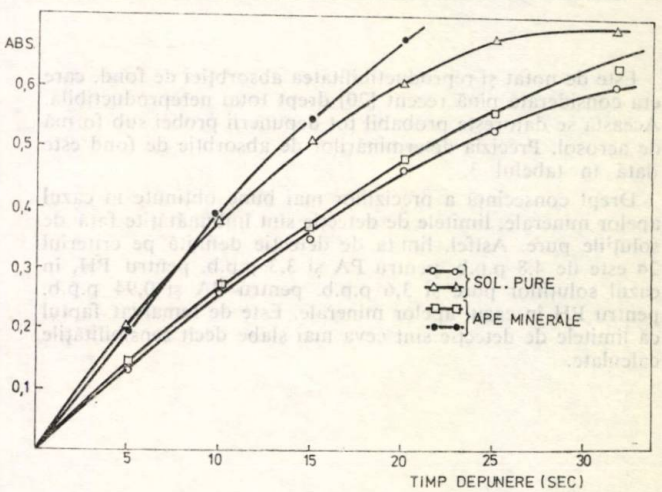


Fig. 2. Curbele de calibrare a plumbului din ape minerale în PA şi PH.

prin evoluţia mai lentă a norului atomic în cazul apelor minerale (fig. 1). Curbarea prematură a curbelor de calibrare, cauzată de rezoluţia insuficientă de timp a sistemului de detecţie a fost remarcată şi de alţi autori [25]. Este posibil că folosirea vaporizării de pe o platformă L'vov [12—14] de o masă mare ar încetini suficient evoluţia norului atomic, astfel încît curbele de calibrare în PA să fie mult mai liniare.

Sensibilitatea determinării, definită drept concentraţia ce corespunde la 0,00436 unităţi de absorbanţă, este de 0,85 p.p.b. pentru PA şi 0,55 p.p.b. pentru PH. Desigur, aceste cifre ar putea fi îmbunătăţite folosind volume mai mari de probă (timpi mai mari de depunere). În cazul matricelor reale însă, creşterea semnalului de fond odată cu creşterea cantităţii de probă impune limite serioase. Apele minerale studiate de autor, cu un timp de depunere a aerosolului de 10 s, dau o absorbţie de fond de aproximativ 0,5 A, ceea ce poate fi compensat eficient de sistemul de corecţie cu arc de deuteriu.

Deşi este binecunoscut faptul că în cazul unor matrice reale precizia este mai slabă decît în cazul soluţiilor pure, în cazul acesta s-a întîmplat invers, datorită probabil faptului că evoluţia picului este mai lentă în cazul apelor minerale, ceea ce permite sistemului de detecţie să măsoare mai exact PA şi PH. Deşi din cauza rezoluţiei slabe de timp a sistemului de detecţie ar fi de aşteptat ca precizia să fie mai bună în PA, decît în PH; în cazul soluţiilor pure aceasta se întîmplă invers, după cum se vede din tabelul 3. Precizia relativ slabă a PA este probabil cauzată de efectele de condensare /revolatilizare. Se poate vedea din tabelul 3 că în cazul apelor minerale unde dispare efectul de condensare (pct. 3) precizia PA este similară cu PH.

Cu spectrometrul folosit, precizia este limitată [23] de rezoluţia de timp a sistemului folosit. Este foarte probabil că în cazul folosirii unor sisteme cu rezoluţie de timp mai bună [23—25], situaţia să se inverseze, adică soluţiile pure să dea o precizie mai bună.

Tabelul 3

PRECIZIA DETERMINĂRILOR DE PLUMB

Precizia, %	Soluţii pure	Ape minerale	Fond
PA	3,20	1,30	1,80
PH	2,00	1,15	1,50

Rezultatele din tabel reprezintă valorile medii a cîteva sute de determinări făcute în laboratorul nostru în decursul a circa 6 luni.

Este de notat şi reproductibilitatea absorbţiei de fond, care era considerată pînă recent [20] drept totai nereproductibilă. Aceasta se datoreşte probabil tot depunerii probei sub formă de aerosol. Precizia determinărilor de absorbţie de fond este dată în tabelul 3.

Drept consecinţă a preciziilor mai bune obţinute în cazul apelor minerale, limitele de detecţie sînt îmbunătăţite faţă de soluţiile pure. Astfel, limita de detecţie definită pe criteriul 2σ este de 4,8 p.p.b. pentru PA şi 3,3 p.p.b. pentru PH, în cazul soluţiilor pure şi 3,6 p.p.b. pentru PA şi 0,94 p.p.b. pentru PH în cazul apelor minerale. Este de remarcat faptul că limitele de detecţie sînt ceva mai slabe decît sensibilităţile calculate.

Concluzii

Folosind depunere de aerosol în tubul de grafit plumbul poate fi determinat din apele minerale carbogazoase cu o sensibilitate de 0,85 p.p.b. în PA şi 0,55 p.p.b. în PH. Atît în PH, cît şi în PA se regăseşte 100% din etalonul adăugat. Rezultatele bune obţinute cu depunerea de aerosol se datoresc probabil prevenirii ocluziunii analitului în macrocristalele matricei [15—17]. Deşi acest mecanism a fost criticat recent [26] şi considerat incorect, rezultatele autorului par să confirme existenţa unor interferenţe de tipul ocluziune descrise de Churella şi colab. [16, 17].

Forma picurilor de atomizare este mult diferită în apele minerale faţă de soluţiile pure de plumb. Adtfel în cazul apelor minerale timpul de atomizare (t_{at}) este mai lung, timpul de pic (t_{pk}) este şi el întîrziat, timpul final $t_{(end)}$ este mai scurt şi dispar efectele de condensare / revaporizare observate la soluţiile pure.

Absorbţia de fond este foarte reproductibilă probabil datorită tot depunerii probei sub formă de aerosol. Precizia determinărilor în general este mult mai bună în cazul apelor minerale, decît la soluţiile apoase.

Date fiind cele prezentate s-a decis continuarea studiului apelor minerale, folosindu-se spectrometria de absorbţie atomică, căutîndu-se însă evitarea tratamentelor chimice ale probelor înainte de analize. Metodele de analiză prin spectrografie de emisie [6] sau chiar absorbţie atomică cu preconcentrare prin coprecipitare [27] sînt mult prea complicate şi laborioase pentru a fi folosite la analize de mare serie, de aceea autorul a elaborat metodologiile de lucru amintite.

Bibliografie

1. BAIULESCU G. E., FAZAKAS, J., MANOLIU, C., TOMI, B. Chimia Analitică, 2, 1972, p. 184.
2. FAZAKAS, J. şi BAIULESCU, G. E., Lucrare prezentată la al 4-lea congres „ICAS", Toronto/Canada, octombrie-noiembrie 1973.
3. FAZAKAS, J., BAIULESCU, G. E., GERMAN, A. MULLINS, C. Rev. Chim. 25, 1974, p. 917.
4. BARDET, J. Teză de doctorat în ştiinţe, Paris, 1914.
5. BÁNYAI, J. Geochimia sedimentelor de ape minerale din zona Harghita, Aplicare la prosp. geologice — Congresul al V-lea al Asoc. Geolog. Carpato-Balcanică, Bucureşti, 4—19 sept. 1961.
6. PEPIN, D., GARDES, A., PETIT, J. BERGER J.,A., GALILARD, G. Analusis, 2, 1973, p. 337.
7. MATOUSEK, J. Talanta, 24, 1977 p. 315.
8. * * * AA Methods Manual, 2, Flameless operations, Publ. I. L, INC., 1976.
9. FAZAKAS, J., Rev. Chim. 25, 1974, p. 399.
10. MARINESCU, D. Contribuţii la determinarea unor constituenţi metalici ai pulberilor din atmosferă. Teză de doctorat, Inst. politehnic Bucureşti, 1981.
11. MANNING, D.C. şi SLAVIN, W. Anal. Chem., 50, 1978, p. 1234..
12. SLAVIN, W. şi MANNING, D. C. Anal. Chem., 51, 1979, p. 261.
13. V. L'VOV, B., PELIEVA, L. A. şi SHARNOPOLSKY, A. I. Zh. Prikl, Spektr., 27, 1977, p. 395.
14. GRÉGOIRE, D. C. şi CHAKRABARTI, C. L., Anal. Chem., 49, 1977, p. 2018.
15. KAHN, M. L., CONLEY M. K. şi SOTERA, J. J., American Laboratory, August 1980, p. 72.
16. CHURELLA, D. J. şi COPELAND, T. R., Anal. Chem., 50, 1978, p. 309.
17. KRASOWSKI, J. A. COPELAND, T. R., Anal. Chem., 51, 1979 p. 1843.
18. STURGEON, R. E. şi CHAKRABARTI, C. L., Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., 1, 1978, p. 5.
19. V. L'VOV, B., Spectrochim. Acta, 33B, 1978, p. 153.
20. HENDRIKX-JONGERIUS, C. şi DE GALAN, L. Anal. Chim. Acta 87, 1976, p. 259.
21. CALLIO, S. At. Spy, 1, 1980, p. 80.
22. FAZAKAS, J. Lucrare nepublicată.
23. FAZAKAS, J. Lucrare nepublicată.
24. MORGENTHALER L. şi LUCIANO, V. V. Lucrare prezentată la „Eastern Anal. Symp." N.Y., noiembrie 1977.
25. SIEMER, D. D. şi BALOWIN, J. M. Anal. Chem., 52, 1980, p. 295.
26. MATOUŠEK, J. Progr. Anal. At. Spy, 4, 1981, p. 247.
27. HUDNIK, V. GOMIŠČER S. şi GORENC, B. Anal. Chim. Acta, 98, 1978, p. 39.

Intrat în redacţie: 10. 10. 1981

STELIANA CREŢU
BELARISA POPESCU

Efecte inhibitoare de coroziune determinate de săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu în mediu de acid sulfuric

C.Z. 620.197.7

Se studiază efectul inhibitor de coroziune al clorurilor de N,N-dietil N-alchil (C_{12}—C_{18}) amidopropilenamoniu în mediu de acid sulfuric, într-un domeniu de concentraţii cuprins între 10 — 1000 p.p.m. tensidă. Eficienţa creşte cu lungimea maximă la concentraţii de 10 p.p.m. tensidă.

The corrosion inhibitor effect of N,N-diethyl-N-alkyl (C_{12}—C_{18}) amidopropylene ammonium chlorides in sulphuric acid medium, in the field of concentration between 10—1000 p.p.m. surfacant, is studied. The efficiency is increasing with the length of the hydrocarbonate chain from the atom of quaternary nitrogen being maximum at the concentration of 10 p.p.m. surfactant.

Изучался ингибирующий коррозию эффект хлоридов N, N — диэтил-N-алкил (C_{12}—C_{18}) амидопропиламмония в сернокислотной среде, в интервале концентраций, лежащем между 10 и 1000 ппм тенсида. Эффективность растет с увеличением длины углеводородной цепи от четвертичного азотного атома. Максимальная эффективность достигается при концентрации 10 ппм. тенсида.

În literatura de specialitate numeroase studii se referă la inhibitori catodici de natură organică, care conţin cel puţin un atom de azot în moleculă [1—12].

Sărurile cuaternare de amoniu — inhibitori catodici, se utilizează ca inhibitori de coroziune pentru aliaje de Fe—C şi neferoase atît în stare pură, cît şi în amestecuri sinergetice: pentru apele de răcire din sistemele generatoare de aburi, pentru lubrifianţi, fluide de foraj, utilaje petroliere etc.

Mecanismul de acţiune a inhibitorilor de coroziune este strîns legat de structura chimică a acestora, de caracteristicile grupelor funcţionale prezente în moleculele respective, de polaritatea şi polarizabilitatea pe care o conferă aceste grupe. De aceea, alegerea şi aplicarea corectă a tipurilor de inhibitori de coroziune reprezintă o problemă majoră în protecţia metalelor.

Pentru a realiza efecte optime, inhibitorul de coroziune trebuie să se fixeze deosebit de bine pe suprafaţa metalului formînd un strat impermeabil faţă de acţiunea mediului înconjurător. De altfel, mecanismul de acţiune a unui număr important de inhibitori de coroziune constă în adsorbţia acestora pe suprafaţa metalului urmată de frînarea proceselor anodice sau catodice, sau de frînare simultană a ambelor procese [10, 11].

Efectul inhibitor de coroziune al tensidelor cationice de tipul aminelor, poliaminelor şi a sărurilor cuaternare de amoniu se explică prin adsorbţia acestora prin intermediul grupei polare pe suprafaţa metalului orientînd restul hidrocarbonat spre mediul corosiv [6, 7, 12].

Sărurile cuaternare de amoniu şi implicit şi cele de alchilamidoalchilenamoniu se adsorb pe metal prin intermediul N^+ protonat, formînd un strat primar electronegativ — N^+R_3.

În continuare se prezintă un studiu preliminar asupra efectelor inhibitoare de coroziune în mediu de acid sulfuric 1 M, a sărurilor cuaternare de amoniu de tip cloruri de N,N-dietil-N-carboximetil-N-alchil (C_{12}—C_{18}—C_{18}nes) amidopropilenamoniu şi influenţa lungimii catenei hidrocarbonate asupra eficienţei de inhibare [13]. Aceste substanţe cationactive au fost pentru prima dată sintetizate în ţară din materii prime indigene, după o tehnologie proprie [13].

Dintre numeroasele metode de cercetare şi testare a efectelor inhibitoare de coroziune s-a ales metoda curbelor de polarizare [14—18].

Partea experimentală

Determinările efectului de inhibare a coroziunii sulfurice de către sărurile cuaternare amintite s-au realizat prin trasarea curbelor de polarizare catodică cu ajutorul tehnicii potenţiostatice pentru OLC-45 în mediu de H_2SO_4 1 M, la diferite concentraţii de substanţă tensioactivă (10—1000 p.p.m.).

Măsurătorile au fost efectuate într-o celulă electrolitică din sticlă, cu două compartimente (fig. 1).

Dr. ing. STELIANA CREŢU şi dr. chim. BELARISA POPESCU, Academia de Studii Economice — Bucureşti.

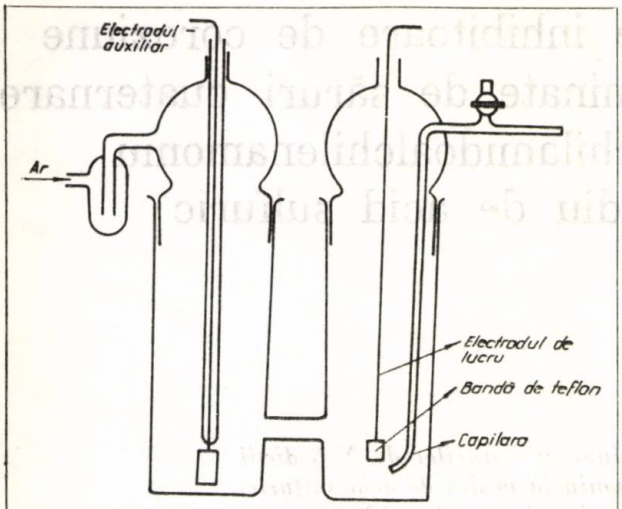


Fig. 1. Celula electrolitică de lucru.

Într-un compartiment se montează electrodul de lucru, de oţel şi capilara Habber-Luggin care asigură legătura electrochimică a electrodului de lucru cu cel de referinţă — electrod saturat de calomel. Drept contraelectrod a fost folosit un electrod de platină. Electrodul de lucru, de formă circulară, cu suprafaţa expusă mediului corosiv de 1 cm^2 a fost fixat în tubul de sticlă cu ajutorul unei bande de teflon astfel încît contactul cu soluţia să nu se efectueze decît pe suprafaţa amintită. Înaintea fiecărei determinări electrodul de oţel a fost polizat mecanic pînă la luciu, degresat şi spălat cu acetonă. S-a lucrat la 25°C.

Curbele de polarizare, potenţial-curent, au fost obţinute cu ajutorul echipamentului potenţiostatic Tacussel legat la un înregistrator Sefram. S-a aplicat potenţiostatului prin intermediul unui dispozitiv Pilot o tensiune cu viteză de baleiere de 6 mV/min. Valoarea mică a vitezei de baleiere a fost aleasă astfel întrucît s-a considerat că procesele de adsorbţie sînt lente. Curbele potenţial-curent obţinute au fost transcrise pe hîrtie semilogaritmică pentru a obţine dependenţele Tafel.

S-au înregistrat, astfel curbele de polarizare catodică urmărindu-se efectul variaţiei concentraţiei de tensidă asupra curentului de coroziune, potenţialului de coroziune şi a pantelor curbelor catodice.

Rezultate şi discuţii

Coroziunea oţelului în soluţii acide se desfăşoară pe baza următoarelor reacţii:

— reacţia de dizolvare anodică a fierului:

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \qquad (1)$$

— reacţia catodică:

$$H^{+} + e^{-} \rightarrow H_{ads} \qquad (2)$$

$$H_{ads} + H^{v}_{ds} \rightarrow H_2 \qquad (3)$$

Considerînd mecanismul Tafel-Volmer, reacţia cu transfer de sarcină, ca stadiul lent, determină viteza întregului proces. Deci pentru a diminua coroziunea oţelului în mediu de H_2SO_4, este suficientă reducerea vitezei de descărcare a ionilor de hidrogen. Aceasta se poate realiza prin creşterea supratensiunii hidrogenului pe electrodul de oţel prin introducerea în mediul corosiv a sărurilor cuaternare de amoniu.

Prezenţa sărurilor cuaternare de alchilamidopropilenamoniu în mediul corosiv, acţionează prin blocarea zonelor catodice respectiv a suprafeţelor expuse coroziunii unde au loc reacţiile (2) şi (3) cît şi prin schimbarea structurii stratului dublu electric.

Sarea cuaternară de amoniu disociază în soluţia corosivă formînd cationi individuali:

$$\left[R-CONH(CH_2)_3-\underset{\displaystyle CH_2COOH}{\overset{\displaystyle |}{N}}(C_2H_5)_2\right]^{+}$$

care se adsorb pe suprafaţa metalului prin intermediul azotului N^{+} blocînd zonele catodice prin formarea unui strat monomolecular cu catena hidrocarbonată ($R = C_{12}-C_{18}-C_{18}$nes) îndreptată către mediul corosiv. Prin aceasta reacţia electrochimică în urma căreia se formează şi degaje hidrogen este încetinită sau complet inhibată.

Adsorbţia puternică şi uniformă a cationilor pe suprafaţa metalului modifică şi stratul dublu electric.

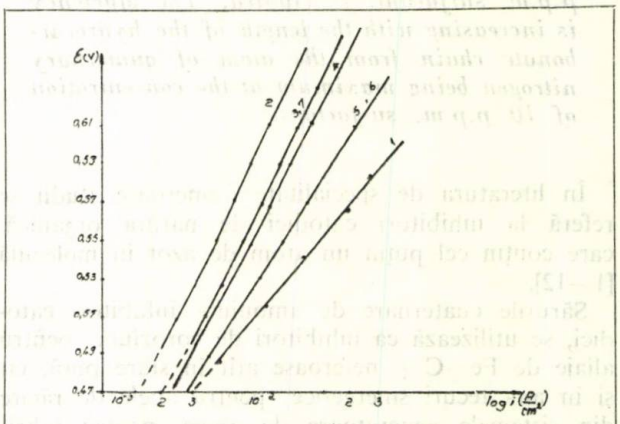


Fig. 2. Curbe de polarizare catodică a OLC-45 în acid sulfuric 1M cu clorură de N,N-dietil-N-lauril-amidopropilenamoniu:
1 — martor — fără tensidă; *2* — 10 p.p.m. tensidă; *3* — 50 p.p.m. tensidă; *4* — 100 p.p.m. tensidă; *5* — 300 p.p.m. tensidă; *6* — 500 p.p.m. tensidă; *7* — 1000 p.p.m. tensidă.

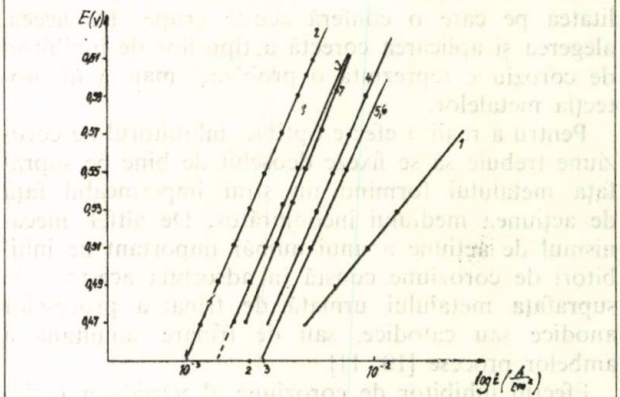


Fig. 3. Curbe de polarizaıe catodică a OLC-45 în acid sulfuric 1M cu clorură de N,N-dietil-N-palmitil-amidopropilenamoniu în diferite concentraţii:
1 — fără tensidă; *2* — 10 p.p.m.; *3* — 50 p.p.m.; *4* — 100 p.p.m.; *5* — 300 p.p.m.; *6* — 500 p.p.m.; *7* — 1 000 p.p.m.

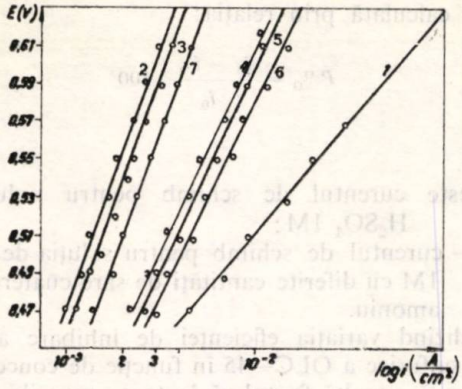


Fig. 4. Curbe de polarizare catodică a OLC-45 în acid sulfuric 1M cu clorură de N,N-dietil-N-stearil-amidopropilenamoniu în diferite concentrații:
1 — fără tensidă; *2* — 10 p.p.m.; *3* — 50 p.p.m.; *4* — 100 p.p.m.; *5* — 300 p.p.m.; *6* — 500 p.p.m.; *7* — 1 000 p.p.m.

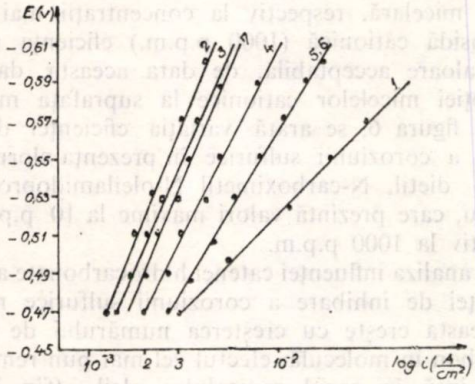


Fig. 5. Curbe de polarizare catodică a OLC-45 în acid sulfuric 1M cu clorură de N,N-dietil-N-oleilamido-propilenamoniu în diferite concentrații:
1 — fără tensidă; *2* — 10 p.p.m.; *3* — 50 p.p.m.; *4* — 100 p.p.m.; *5* — 300 p.p.m.; *6* — 500 p.p.m.; *7* — 1 000 p.p.m.

În figurile 2, 3, 4, 5, sînt prezentate curbele de polarizare catodică ale OLC-45 în H_2SO_4 1 M în absența și în prezența sărurilor cuaternare de amoniu cu diferite lungimi ale catenei hidrocarbonate și la diferite concentrații de la 10 la 1000 p.p.m.

Curbele de polarizare arată dependența supratensiunii hidrogenului în funcție de logaritmul densității de curent dovedind respectarea relatiei Tafel.

Expresia supratensiunii η este dată de relația:

$$\eta = a + b \ln i \qquad (1)$$

respectiv,

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \qquad (2)$$

unde:

- a, b sînt constante,
- i_0 — curentul de schimb;
- i — curentul rezultat prin aplicarea unui potențial constant de către echipamentul potențiostatic;
- α — coeficient de transfer;
- z — numărul de electroni care participă la reacția electrochimică;
- R — constanta universală a gazelor;
- T — temperatura în grade Kelvin.

Tabelul 1

VARIAȚIA CURENTULUI DE SCHIMB ȘI A EFICIENȚEI DE INHIBARE A COROZIUNII SULFURICE A OLC-45 ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE CLORURĂ DE N,N-DIETIL-N-LAURIL-AMIDOPROPILEN AMONIU (25°C)

Nr. crt.	Concentrație tensidă (p.p.m.)	i_0, $\frac{A}{cm^2}$	b, mV	P, %
1	0,0 (H_2SO_4 1M)	$3,0 \cdot 10^{-3}$	120	—
2	1000,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	250	33,0
3	500,0	$2,7 \cdot 10^{-3}$	150	10,0
4	300,0	$2,7 \cdot 10^{-3}$	150	10,0
5	100,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	180	10,0
6	50,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	210	33,0
7	10,0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	260	50,0

Tabelul 2

VARIAȚIA CURENTULUI DE SCHIMB ȘI A EFICIENȚEI DE INHIBARE A COROZIUNII SULFURICE (H_2SO_4 1M) A OLC-45 ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE CLORURĂ DE N,N-DIETIL-N-PALMITILAMIDOPROPILENAMONIU (25°C).

Nr. crt.	Concentrația tensidei (p.p.m.)	i_0, $\frac{A}{cm^2}$	b, mV	P, %
1	0,0	$3,3 \cdot 10^{-3}$	120	—
2	1000,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	250	40
3	500,0	$2,7 \cdot 10^{-3}$	150	10
4	300,0	$2,7 \cdot 10^{-3}$	150	10
5	100,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	210	30
6	50,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	260	40
7	10,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	300	60

Tabelul 3

VARIAȚIA CURENTULUI DE SCHIMB ȘI A EFICIENȚEI DE INHIBARE A COROZIUNII SULFURICE (H_2SO_4 1M) A OLC — 45 ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE CLORURĂ DE N,N-DIETIL-N-STEARILAMIDOPROPILENAMONIU (25°C)

Nr. crt.	Concentrație tensidă (p.p.m.)	i_0, $\frac{A}{cm^2}$	b, mV	P, %
1	0,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	120	—
2	1000,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	200	46,6
3	500,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	150	13,0
4	300,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	150	13,0
5	100,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	210	45,0
6	50,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	230	53,0
7	10,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	260	66,6

Tabelul 4

VARIAȚIA CURENTULUI DE SCHIMB, A PANTEI TAFEL SI A EFICIENȚEI DE INHIBARE A COROZIUNII SULFURICE (H_2SO_4 1M) A OLC-45 ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE CLORURĂ DE N,N-DIETIL-N-OLEILAMIDOPROPILEN AMONIU (25°)

Nr. crt.	Concentrație tensidă p.p.m.	i_0, $\frac{A}{cm^2}$	b, mV	P, %
1	0,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	120	—
2	1000,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	200	53
3	500,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	210	10
4	300,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	180	15
5	100,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	210	45
6	50,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	230	58
7	10,0	$0,9 \cdot 10^{-3}$	260	70,6

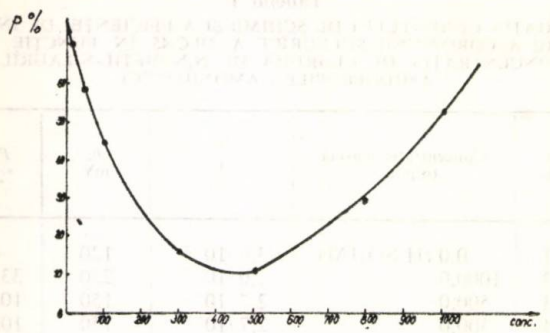


Fig. 6. Variaţia eficienţei de inhibare a coroziunii sulfurice a OLC-45 în funcţie de concentraţia de sare cuaternară de amoniu clorură de N,N-dietil-N-oleil-amidopropilenamoniu.

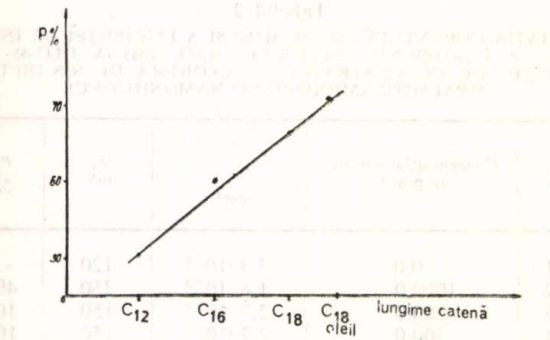


Fig. 7. Variaţia eficienţei inhibitoare de coroziune în funcţie de lungimea catenei hidrocarbonate legate la atomul de azot cuaternar.

Din ecuaţia (2) rezultă faptul că supratensiunea hidrogenului este controlată de valoarea curentului de schimb i_0 şi de panta b a dreptelor Tafel.

Prin extrapolarea dreptelor Tafel din figurile 2—5, la valori ale supratensiunii egale cu zero (potenţial staţionar), s-au determinat valorile curenţilor de schimb ale reacţiei (2) în toate soluţiile analizate.

Întrucît procesul global de coroziune este controlat de reacţia în care se degajă hidrogen, se poate afirma cu suficientă precizie că viteza de coroziune este egală cu valoarea curentului de schimb a reacţiei de degajare a hidrogenului (2).

Din analiza rezultatelor, se remarcă faptul că prezenţa sărurilor cuaternare de amoniu în mediul corosiv, măresc panta dreptelor Tafel deplasîndu-le totodată spre valori mai mici de curent.

Pentru sărurile cuaternare de amoniu de tip cloruri de N,N-dietil N-carboximetil N-alchilamidopropilenamoniu caracterul hidrofob creşte odată cu creşterea numărului de atomi de carbon în catena hidrocarbonată, tensiunea superficială scade, iar capacitatea de adsorbţie este apreciabilă în special în cazul radicalului oleil [19, 20].

Întrucît capacitatea de adsorbţie creşte, supratensiunea hidrogenului creşte, iar curentul de schimb i_0 — viteza de coroziune, scade. Acest aspect se poate remarca şi din analiza datelor prezentate în tabelele 1—4.

Eficienţa inhibitorului $P\%$ conform tabelelor 1—4 a fost calculată prin relaţia:

$$P\% = \frac{i_0 - i'_0}{i_0} \cdot 100 \qquad (3)$$

unde:

i_0 este curentul de schimb pentru soluţia de H_2SO_4 1M;

i'_0 — curentul de schimb pentru soluţia de H_2SO_4 1M cu diferite cantităţi de sare cuaternară de amoniu.

Analizînd variaţia eficienţei de inhibare a coroziunii sulfurice a OLC—45 în funcţie de concentraţia de tensidă, rezultă faptul că în toate cazurile aceasta trece printr-un minim, în domeniul de concentraţii cuprins între 250—700 p.p.m. Aceste concentraţii corespund zonei C_{cm} pentru fiecare tensidă cationică, cînd are loc formarea unor micele cationice care influenţează stratul dublu electric. Peste concentraţia critică micelară, respectiv la concentraţii mai mari de tensidă cationică (1000 p.p.m.) eficienţa revine la o valoare acceptabilă, de data aceasta, datorită adsorbţiei micelelor cationice la suprafaţa metalului. În figura 6, se arată variaţia eficienţei de inhibare a coroziunii sulfurice în prezenţa clorurii de N,N— dietil, N-carboximetil N-oleilamidopropilenamoniu, care prezintă valori maxime la 10 p.p.m. şi respectiv la 1000 p.p.m.

Din analiza influenţei catenei hidrocarbonate asupra eficienţei de inhibare a coroziunii sulfurice rezultă că aceasta creşte cu creşterea numărului de atomi de carbon în moleculă, efectul cel mai bun remarcîndu-se însă în cazul radicalului oleil, (fig. 7). Se menţionează totuşi că diferenţele nu sînt deosebit de pregnante la variaţia cu un singur metilen, a lungimii catenei.

Atît din figura 6, cît şi din figura 8, rezultă faptul că o deosebită importanţă asupra eficienţei de inhibare a coroziunii sulfurice o are concentraţia de tensidă cationică.

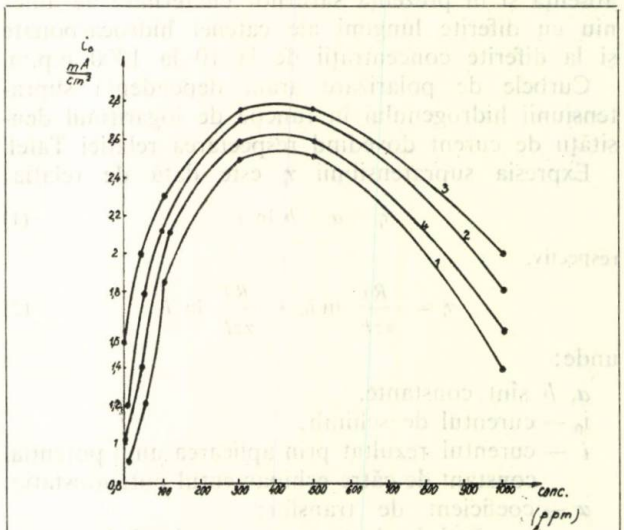


Fig. 8. Variaţia curentului de schimb i_0 cu concentraţia de sare cuaternară de amoniu în soluţie:
1 — R = oleil, *2* — R = palmitil; *3* — R = lauril; *4* — R = stearil.

Astfel, din analiza variației curentului de schimb i_0 cu concentrația de tensidă, se remarcă o zonă de maxim în zona concentrațiilor care ar corespunde cu C_{cm} a tensidelor respective și care sugerează modificarea stratului dublu electric, cît și o influență a contraionilor (Cl^-) a căror concentrație crește.

Concluzii

Din studiul preliminar efectuat asupra eficienței de inhibare a coroziunii sulfurice a OLC-45 cu tenside cationice de tip săruri cuaternare de amoniu — cloruri de N,N-dietil N-carboximetil N-alchil ($R = C_{12}-C_{18}-C_{18nes}$) într-un domeniu de concentrații de 10—1000 p.p.m. tensidă în H_2SO_4 1M, rezultă următoarele:

— eficiența de inhibare a coroziunii este cuprinsă între 50—70% la concentrații de 10 p.p.m. tensidă;

— eficiența maximă 71% o prezintă sarea cuaternară cu radical R=oleil;

— eficiența de inhibare a coroziunii în seria omoloagă crește cu creșterea catenei hidrocarbonate, creșterea este însă relativ mică 5—10%,

— în domeniul concentrațiilor micelare critice corespunzătoare tensidelor studiate se remarcă un pronunțat minim al valorilor eficienței de inhibare care revine aproape de valoarea optimă la o concentrație de 1000 p.p.m.,

— efectul de inhibare al coroziunii de către sărurile cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu se datorează adsorbției cationului pe suprafața metalului prin intermediul atomului de $\overset{+}{N}$ și formarea unui strat monomolecular cu catena hidrocarbonată (R) îndreptată spre mediul corosiv.

Întrucît concentrațiile de tensidă la care se obțin efecte de inhibare comparabile cu ale unor inhibitori clasici sînt deosebit de mici (10 p.p.m.,) se consideră că utilizarea acestor săruri cuaternare de amoniu în diferite domenii prezintă o deosebită eficiență economică.

Bibliografie

1. HOAR, T. P., HOLLIDAY, R., J. Appl. Chem. **2**, 1953, p. 502.
2. HOAR, T. P., KHERA, P. R., Symposion Europeen sur les Inhibiteurs de corrosion Ferrara, 1960.
3. WEST, J. M., J. Appl. Chem., **10**, 1960, p. 250.
4. OKAMOTO, G., NAPAYAMA, M., KATO, J., BABA, T., Corros, Sci., **2**, 1962, p. 21.
5. HACKERMANN, N., Corrosion **18**, 1962, p. 332.
6. RANEY, M. W., Corrosion Inhibitors Manufactures and Technology 1976.
7. KAISSER, W. D., Corrosion **8**, 1, 1977, p. 3.
8. * * * Brevet S.U.A. 3288555, 1966; 3079225, 1963; 3036305, 1962.
9. AKSTINAT, M., Warkstoffe u Korrosion **21**, 4, 1970, p. 273.
10. EVANS, U. N., Metallic Corrosion Pasivity and Protection, Londra 1968.
11. HORNER, L., Corrosion **16**, 1963, p. 57.
12. DRIMUȘ, I., LUPU A., Rev. Chim. **28**, 11, 1977, p. 1073.
13. DRIMUȘ, I., CREȚU, S., Brevet R.S.R. 70925, 1979.
14. POPESCU, B., BRÎNZOI, V., Rev. Chim. **29**, 3, 1978, p. 229.
15. ANNARD, P., Corrosion, **22**, 1966, p. 8.
16. ANTROPOV, A. I., J. Zascita Metallov, **2**, 1966, p. 2.
17. GRIGORIEV, V. P., J. Zascita Metallov, **4**, 1968, p. 1.
18. PUTILOVA, M. J. Zascita Metallov **2**, 1966, p. 3.
19. CREȚU, S., Rev. Chim. **30**, nr. 11, 1979, p. 1091.
20. CREȚU, S., Rev. Chim. **30**, nr. 12, 1979, p. 1207.
21. FIROIU, C., CONSTANTINESCU, M., Rev. Chim. **30**, nr. 12, 1979, p. 1239.

Intrat în redacție: 10.IX. 1980

STANDARDE DE STAT ANALIZATE ÎN PERIOADA 01—30 APRILIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat și decizia
1	2	3
L 14	3659—67	Bicromat de amoniu alimentar. Reconfirmat. Decizia 32/1981—04—28
L 51	7725—67	Materiale plastice. Determinarea conținutului de apă în poliamide. Reconfirmat fără modificare. Decizia 277/1981—04—24
L 14	8845—72	Sulfoaluminat de calciu. Reconfirmat. Decizia 322/1981—04—28
L 14	3610—73	Bicarbonat de sodiu tehnic. Reconfirmat. Decizia 321/1981—04—29
L 23	2489—69	Lacuri și vopsele. Determinarea rezistenței peliculelor la variații de temperatură. Reconfirmat. Decizia 242/1981—04—20
L 23	10219—75	Lacuri și vopsele. Determinarea grosimii peliculei. Reconfirmat. Decizia 242/1981—04—20
L 17	9034/1—71	Pigmenți pe bază de cromat de zinc. Tetraoxicromat de zinc. Reconfirmat. Decizia 249/1981—04—22
L 17	9034/2—71	Pigmenți pe bază de cromat de zinc. Cromat bazic de zinc și de potasiu. Reconfirmat. Decizia 249/1981—04—22
L 24	8974—74	Ortoxilen. Reconformat. Decizia 261/1981—04—24
L 24	6366—76	Acetonă tehnică de sinteză. Reconfirmat. Decizia 275/1981—04—24
L 24	77—72	Aldehidă formică tehnică, soluție. Reconfirmat. Decizia 275/1981—04—24
L 23	10397—75	Nitroceluloză. Determinarea stabilității la 134,5°C. Reconfirmat. Decizia 275/1981—04—24
L 24	62—71	Toluen. Reconfirmat. Decizia 269/1981—04—24

* Revista „Standardizarea română", **35**, nr. 7, 1981.

ȘTEFAN TEODORESCU
CORNEL LEUCUȚIA

Contribuții la calculul sistemelor de ancoraj al aparatelor de tip coloană

C.Z. 66.023.23

Articolul cuprinde o nouă variantă originală mai simplă de calcul a principalului parametru de calcul (distanța la centrul de compresiune x_0) folosit în metoda de calcul Wichhmann. Datorită variantei propuse se simplifică și reduce în mod substanțial volumul de calcule din metoda originală fiind în același timp mai accesibilă.

The article presents a new original simpler variant for calculating the main calculation parameter (the distance to the centre of compression x_0) used in Wichmann calculation method. Due to the suggested variant, the amount of calculation is simplified and substantially reduced as compared to the initial method, the new variant being also more accessible.

Статья содержит новый, оригинальный, более простой способ расчета главного расчетного параметра (расстояние центра сжатия x_0 применяемого в расчетном методе Вихманна. Благодаря предложенному варианту объем расчетов значительно упрощается и уменьшается. Новый способ отличается, следовательно, своей доступностью.

În cazul aparatelor de tip coloană montate vertical, printre cele mai însemnate calcule de rezistență sînt cele aplicate sistemelor de ancoraj. Dintre metodele de calcul cunoscute și aplicate, metoda Wichman se poate considera ca una dintre cele mai corespunzătoare sub aspect tehnic și economic.

Conceptual această metodă se bazează pe ipoteza fundamentală că solicitările semnificative — forțe centrice (Q_{max}) și momente (M_{max}) — sînt preluate de fundație și șuruburile pe ancoraj.

Cu referire la notațiile din figura 1, din condiția de moment rezultă:

$$M_{max} - Q_{max} \cdot x_0 = \sum_{j=1}^{m} F_j \cdot b_j \qquad (1)$$

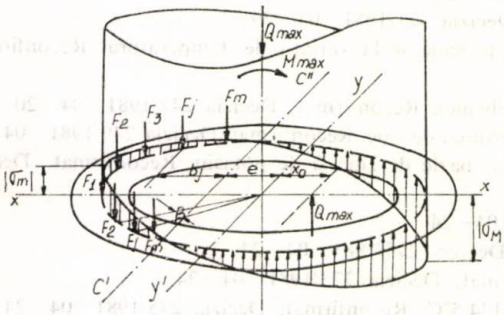


Fig. 1

Pentru calculul de dimensionare în conformitate cu metoda trebuie să se determine: valorile eforturilor distribuite de compresiune (σ_M), și imaginare de tracțiune (σ_m), unghiul pasului (β_1), numărul de șuruburi care sînt incluse în zona tensionată (m), poziția axei neutre C'C'', definită, prin unghiul (α), distanța de la axa de simetrie rectangulară yy' la centrul compresiune, (x_0).

Prin stabilirea de legi de variație de recurență între forța curentă (F_j) de braț de pîrghie curent (b_j) și forța maximă din șurubul cel mai solicitat (F_1) de braț maxim (R_{cs}), se dimensionează șuruburile de ancoraj.

Dintre toate elementele de calcul citate determinarea distanței de la axa yy la centrul de masă al forței de compresiune distribuite (x_0) se poate considera că prezintă aspectele de calcul cele mai dificile sub aspectul complexității și nivelului de abordare.

În prezentul articol se prezintă o nouă metodă de calcul mai simplă a distanței de la centrul de compresiune la axa de simetrie rectangulară pe direcția de acțiune a momentului, (x_0).

Baza teoretică de calcul

Legea de variație a forței de compresiune distribuite este reprezentată într-un desen de perspectivă în figura 2 și în desen industrial inclusiv notațiile de calcul, în figura 3.

Prof. dr. ing. ȘTEFAN TEODORESCU, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.
Ing. CORNEL LEUCUȚIA, Ministerul Industriei Chimice — București.

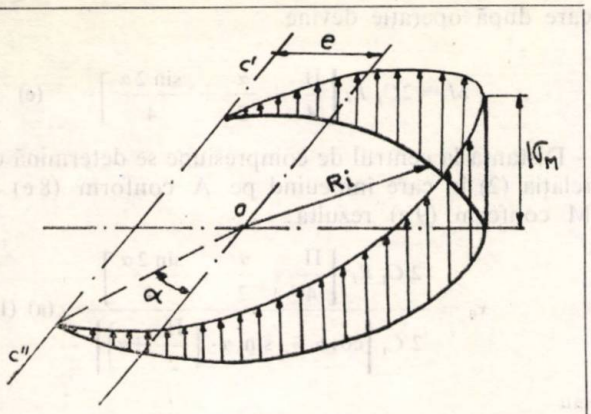


Fig. 2

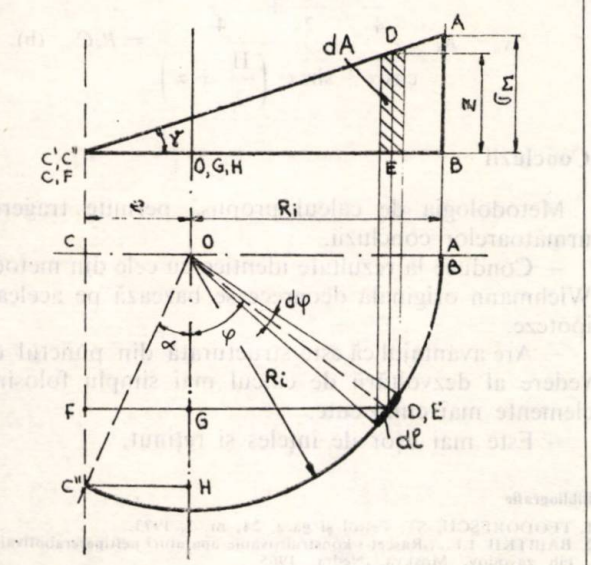


Fig. 3

Pe considerente de statică x_0 se defineşte de raportul dintre momentul static şi suprafaţa diagramei forţei distribuite şi este dată de relaţia:

$$x_0 = \frac{M_{sco}}{A_{co}} \qquad (2)$$

unde: A_{co} este aria suprafeţei diagramei forţei de compresiune distribuite şi M_{sco} — momentul static al aceleiaşi suprafeţe.

Considerînd notaţiile din figura 3 pe considerente de geometrie şi trigonometrie se pot scrie următoarele relaţii:

$$\text{Din } \Delta OHC'': \quad \frac{\overline{C''H}}{\overline{OC''}} = \sin\alpha \qquad \text{(a) (3)}$$

$$\overline{C''H} = e = R_i \sin\alpha \qquad \text{(b)}$$

$$\text{Din } \Delta OGE: \quad \frac{\overline{EG}}{\overline{EO}} = \sin\varphi \qquad \text{(c)}$$

$$\overline{EG} = Ri \sin\varphi \qquad \text{(d)}$$

şi $EF = \overline{EG} + \overline{GF} = \overline{EG} + \overline{HC''}$ (e)

$$\overline{EF} = R_i \sin\varphi + R_i \sin\alpha \qquad \text{(f)}$$

$$\text{Din } \Delta CBA: \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} = \frac{\sigma_M}{R_i + e} = \operatorname{tg}\gamma \qquad \text{(a) (4)}$$

şi operat:

$$\frac{\sigma_M}{R_i(1+\sin\alpha)} = \operatorname{tg}\gamma \qquad \text{(b)}$$

$$\text{Din } \Delta DEF: \frac{\overline{DE}}{\overline{DF}} = \frac{\overline{DE}}{\overline{EG} + \overline{HC''}} = \operatorname{tg}\gamma \qquad \text{(a) (5)}$$

prin înlocuire:

$$\frac{Z}{R_i \sin\varphi + R_i \sin\alpha} = \operatorname{tg}\gamma \qquad \text{(b)}$$

Din egalarea relaţiilor (2) cu (3) şi explicitare în Z rezultă:

$$\frac{\sigma_M}{R_i(1+\sin\alpha)} = \frac{Z}{R_i(\sin\varphi + \sin\alpha)} \qquad \text{(a) (6)}$$

$$Z = \frac{\sin\varphi + \sin\alpha}{1+\sin\alpha} \cdot \sigma_M \qquad \text{(b)}$$

$$Z = \frac{\sigma_M}{1+\sin\alpha} \cdot \sin\varphi + \frac{\sigma_M}{1+\sin\alpha} \cdot \sin\alpha \qquad \text{(c)}$$

în final rezultă:

$$Z = C_1 \sin\varphi + C_1 \sin\alpha \qquad \text{(d)}$$

$$C_1 = \frac{\sigma_M}{1+\sin\alpha} \qquad \text{(e)}$$

De asemenea conform figurii 3 se definesc:
— lungimea arcului curent (dl) şi a suprafeţei curente (dA) şi a momentului static curent cu relaţiile:

$$\mathrm{d}l = R_i \cdot \mathrm{d}\varphi \qquad \text{(a) (7)}$$

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}l \cdot Z = R_i \cdot \mathrm{d}\varphi \cdot z \qquad \text{(b)}$$

şi ţinînd seama de (5 d)

$$\mathrm{d}A = (C_1 \sin\varphi + C_1 \sin\alpha) \cdot \mathrm{d}\varphi \qquad \text{(c)}$$

şi după operaţii:

$$\mathrm{d}A = C_1 \sin\alpha \cdot \mathrm{d}\varphi + C_1 \cdot \sin\alpha \cdot \mathrm{d}\varphi \qquad \text{(d)}$$

respectiv

$$\mathrm{d}M = \mathrm{d}A \cdot \overline{DG} = \mathrm{d}A \cdot R_i \cdot \sin\varphi \qquad \text{(e)}$$

şi ţinînd seama de (4. b) şi (6. d)

$$\mathrm{d}M = C_1 R_i \sin^2\varphi \cdot \mathrm{d}\varphi + C_1 R_i \cdot \sin\alpha \cdot \sin\varphi \cdot \mathrm{d}\varphi \qquad \text{(f)}$$

Aria se obţine ca dublul suprafeţei obţinută prin integrarea în limitele $-\alpha$ la $\frac{\Pi}{2}$ a suprafeţei elementare definită de relaţia (6. e)

$$A = 2\int_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} \cdot \mathrm{d}A \qquad \text{(a) (8)}$$

$$A = 2\int_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} (C_1 \sin\varphi + C_1 \sin\alpha) \cdot \mathrm{d}\varphi \qquad \text{(b)}$$

$$A = 2\int_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} C_1 \cdot \sin\varphi \cdot d\varphi + 2\int_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} C_1 \sin\alpha \cdot d\varphi \quad (c)$$

$$A = 2C_1\left[-\cos\right]_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} + 2C_1 \cdot \sin\alpha \cdot \left[\varphi\right]_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} \quad (d)$$

$$A = 2C_1\left[\cos\alpha + \sin\alpha \cdot \left(\frac{\Pi}{2} + \alpha\right)\right] \quad (e)$$

Momentul static se obţine ca dublul momentului suprafeţei obţinut prin integrare între limitele $-\alpha$ şi $\frac{\Pi}{2}$ a momentului elementar definit de relaţia (6,f)

$$M = 2\int_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} dM \quad (a)$$

$$M = \int_{-2}^{\frac{\Pi}{2}} C_1 \cdot R_i \sin^2 \cdot \varphi \cdot d\varphi +$$

$$+ 2\int_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} 2C_1 R_i \sin\alpha \cdot \sin\varphi \, d\varphi \quad (b)\ (9)$$

$$M = 2C_1 R_i\left[-\frac{1}{4}\sin 2\varphi + \right.$$

$$\left. + \frac{\varphi}{2}\right]_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} + 2C_1 R_i \sin\alpha \cdot \left[-\cos\varphi\right]_{-\alpha}^{\frac{\Pi}{2}} \quad (c)$$

$$M = 2C_1 R_i\left[-\frac{1}{4}\sin 2\frac{\Pi}{2} + \frac{\Pi}{4} - \frac{1}{4}\cdot\sin 2\alpha + \right.$$

$$\left. + \frac{\alpha}{2}\right] + 2C_1 R_i\left[-\cos\frac{\Pi}{2}\cdot\sin\alpha + \cos\alpha\sin\alpha\right],$$

care după operaţie devine

$$M = 2C_1 R_i\left[\frac{\Pi}{4} + \frac{\alpha}{2} + \frac{\sin 2\alpha}{4}\right]. \quad (e)$$

Distanţa la centrul de compresiune se determină cu relaţia (2) în care înlocuind pe A conform (8 e) şi M conform (9 e) rezultă:

$$x_0 = \frac{2C_1 R_i\left[\frac{\Pi}{4} + \frac{\alpha}{2} + \frac{\sin 2\alpha}{4}\right]}{2C_1\left[\cos\alpha + \sin\alpha \cdot \left(\frac{\Pi}{2} + \alpha\right)\right]} \quad (a)\ (10)$$

sau

$$x_0 = R_i \frac{\frac{\Pi}{4} + \frac{\alpha}{2} + \frac{\sin 2\alpha}{4}}{\cos\alpha + \sin\alpha \cdot \left(\frac{\Pi}{2} + \alpha\right)} = R_i C \quad (b)$$

Concluzii

Metodologia de calcul propusă permite tragerea următoarelor concluzii.

— Conduce la rezultate identice cu cele din metoda Wichmann originală deoarece se bazează pe aceleaşi ipoteze.

— Are avantajul că este structurată din punctul de vedere al dezvoltării de calcul mai simplu folosind elemente mai cunoscute.

— Este mai uşor de înţeles şi reţinut.

Bibliografie

1. TEODORESCU, ŞT. Petrol şi gaze, **24**, nr. 2, 1973.
2. BABITKII, I.F., „Rascet i konstruirovanie aparaturî neftipererabotîvaiuşcih zavodov, Moskva, Nedra, 1965.

Intrat în redacţie: 9.III.1981

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A FIBRELOR MODACRILICE PE BAZĂ DE COPOLIMERI ACRILONITRIL — CLORURĂ DE VINILIDEN

Brevet R.S.R. nr. 68506

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a fibrelor modacrilice, pe bază de acrilonitril — clorură de viniliden.

Reacţia are loc în sistem continuu, la temperatura de 35—55°C şi durată de staţionare în reactor de la 30 min. la 3 h. Cantitatea de iniţiator este de 0,01—1,0% faţă de amestecul de monomeri. Dispersia este demonomerizată, filtrată şi uscată în mod continuu, polimerul astfel obţinut se dizolvă discontinuu, în concentraţie de 10—25% într-un amestec de 90—80% carbonat de etilenă şi 10—20% apă, la 60—80°C. Urmează operaţia de filare într-o baie de coagulare de carbonat de etilenă şi 60—80% apă, la temperatura de 40—70°C. Fibrele coagulate se etirează în raport de 1/4—1/8 şi se usucă la 100—150°C, iar în final se fixează în abur, timp de 30—60 min. la 100—130°C.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un randament ridicat;

— fluxul de fabricaţie continuu asigură caracteristici constante ale produsului;

— se obţine un produs omogen;

— se obţin fibre cu proprietăţi ignifuge.

Dosar nr.: 91761
Data înregistrării: 06.10.1977
Data publicării: 30.01.1981
Int. Cl².: C 08 F 214/10
Titular: Combinatul de fibre sintetice-Săvineşti

PROCEDEU DE PREPARARE A INSECTICIDULUI 0,0-DI-ETIL-S-(2-ETILMERCAPTO)—ETILTIOFOSFAT

Brevet R.S.R. nr. 72981

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a insecticidului 0,0-di-etil-S-(2-etilmercapto)-etiltiofosfat, cu formula generală:

$$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2-CH_2-SC_2H_5$$

Conform invenţiei, 3-tiopentanolul-1 se tratează consecutiv cu acid clorhidric gazos, la temperatura de circa 95°C, după care amestecul de reacţie se răceşte la 20°C şi se adaugă soluţia apoasă a sării de sodiu a 0,0-dietilesterului acidului di-tiofosforic în absenţa unui solvent organic. Se obţine compusul, cu o puritate de 95—96%.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se obţine insecticidul Disulfoton de puritate 95—96% cu randament de 99% într-o singură etapă;

— s-a eliminat purificarea.

Dosar nr.: 85667
Data înregistrării: 10.04.1976
Data publicării: 02.12.1980
Int. Cl²: C 07 F 9/165, A 01 N 9/36
Titular: Întreprinderea chimică-Turda

scurte comunicări

ALEXANDRU STANCU și CRISTIAN POPA

Contribuții la cercetarea echilibrului reacției de formare a acidului sulfuric la arderea combustibililor cu sulf

În procesele de ardere sulful prezent în combustibilii solizi sau lichizi, în forma unor compuși volatili, se transformă în bioxid de sulf care, sub acțiunea unor substanțe catalitice din cenușă, se oxidează la trioxid de sulf. Acesta din urmă reacționează în fază gazoasă cu vaporii de apă din gazele de ardere formînd acid sulfuric.

Deoarece punctul de rouă al amestecului dintre vaporii de apă în exces și acidul sulfuric format este foarte ridicat, se poate produce condensarea acidului la regimul de temperaturi din circuitul de răcire a gazelor de ardere; condensarea are ca efect corodarea rapidă a utilajelor și conductelor [1, 2].

Formarea și condensarea acidului sulfuric este condiționată de compoziția combustibililor, de formele de legare a sulfului, de excesul de aer și de temperatură.

În această lucrare s-a cercetat termodinamica reacției de formare în fază gazoasă a acidului sulfuric, în condițiile din preîncălzitoarele de aer rotative utilizate la recuperarea căldurii gazelor de ardere.

S-a considerat că procesul de formare și condensare a acidului sulfuric este descris de ecuația caracteristică (1), [3]:

$$[SO_3 + H_2O + A'']_g \rightarrow [H_2SO_4 + H_2O]_l + [H_2SO_4 + H_2O + A'']_g \quad (1)$$

În prima etapă, premergătoare condensării, se formează vaporii de acid sulfuric conform reacției chimice (2) a cărei constantă de echilibru poate fi scrisă sub forma ecuației (3), [3, 4]:

$$SO_3[]_g + H_2O[]_g \rightarrow H_2SO_4[]_g \quad (2)$$

$$K_p = \frac{\eta_{SO_3} \cdot \left(1 - x^0_{SO_3} \cdot \eta_{SO_3}\right)}{x^0_{H_2O} - x^0_{SO_3} \cdot \eta_{SO_3} \cdot \left(1 - \eta_{SO_3}\right)} \quad (3)$$

Dependența constantei de echilibru de temperatură a fost considerată sub forma ecuației (4) care verifică mai bine datele experimentale în domeniul concentrațiilor mici ale trioxidului de sulf în fază gazoasă, [5]:

$$\lg \cdot K_p = \frac{4897{,}2}{T} - 7{,}4104 \text{ atm.} \quad (4)$$

Din ecuațiile (3) și (4) se obține dependența gradului teoretic de transformare a trioxidului de sulf, respectiv concentrația acidului sulfuric format în faza vapori, de concentrația trioxidului de sulf și de temperatură.

Calculele s-au efectuat pentru concentrația trioxidului de sulf cuprinsă între 30 și 60 p.p.m., cît este în gazele rezultate la arderea păcurii neaditivate; temperatura a fost considerată între 320 și 720 K.

Concluzii

1. Transformarea trioxidului de sulf este practic totală ($\eta_{SO_3} \simeq 1$) pentru temperaturi de la 320 la 520 K., indiferent de concentrația trioxidului de sulf în gazele de ardere.

2. Gradul de transformare a trioxidului de sulf are valori nesemnificative ($\eta_{SO_3} \simeq 0$) la temperaturi în jur de 720 K. Prin urmare, răcirea gazelor de ardere numai pînă la această temperatură elimină pericolul corodării utilajelor și conductelor prin formarea și condensarea acidului sulfuric.

Notații

A'' — componente inerte în gazele de ardere.

$x^0_{SO_3}$; $x^0_{H_2O}$ — concentrațiile inițiale ale trioxidului de sulf și vaporilor de apă în gazele de ardere, în fracții molare.

$[]_g$ — fază gazoasă.

$[]_l$ — fază lichidă.

η_{SO_3} — grad de transformare.

T — temperatura absolută, K.

Biblografie

1. GUMZ, W., Brennstoff-Wärme-Kraft, 5, nr. 8, 1953, p. 254.
2. ROSS K., Institute of Fuel, 38, nr. 293, 1965, p. 273.
3. CALISTRU, C. și LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972, p. 413.
4. STERNBERG, S. și DANEȘ, F., Termodinamica chimică aplicată, Ed. Academiei R.S.R., București, 1978, p. 378.
5. STANCU, AL. și CALISTRU, C., Bul. Inst. Pol.-Iași, XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972, p. 77.

Intrat în redacție: 18. IV. 1981

Ing. ALEXANDRU STANCU și ing. CRISTIAN POPA, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

* * *

STANDARDE DE STAT ANULATE ÎN PERIOADA 01—30 APRILIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data anulării	Motivul anulării
L 54	10466—75	Materiale plastice. Determinarea raportului de viscozitate a poliamidelor în soluții concentrate	1981—04—24	Metoda care face obiectul STAS-ului nu se aplică de către producătorii de poliamide

Revista „Standardizarea română" 35, nr. 7, 1981

LADISLAU KÉKEDY

Senzori ceramici pentru gaze

I. Electroliți solizi

Diferite ramuri ale economiei moderne solicită metode rapide pentru semnalizarea sau urmărirea continuă a concentrației unor gaze. Drept exemplu se menționează controlul arderii carburanților în mașini termice, cu implicații energetice deosebit de importante, sau problemele legate de poluarea, respectiv protecția mediului, care în multe cazuri sînt, de asemenea, legate de analize de gaze. În acest scop în ultimii ani s-au elaborat o serie de tipuri noi de senzori solizi obținuți prin sinterizare (ceramici), caracterizați prin performanțe tehnice și economice foarte favorabile: sensibilitate și selectivitate mare, timp de răspuns scurt, siguranță în exploatare și preț de cost scăzut. Funcționarea lor se bazează pe anumite interacțiuni între gaz și corpul solid, cum ar fi: adsorbție-desorbție, reacții chimice sau electrochimice. Aceste interacțiuni azi sînt valorificate pentru elaborarea de senzori prin două căi [1, 2]: *a.* Prin utilizarea de materiale cu conductivitate ionică preponderentă (electroliți solizi) semnalul analitic fiind generat printr-o reacție electrochimică, se determină f.e.m. a pilei galvanice corespunzătoare (senzori potențiometrici); *b.* Prin utilizarea de materiale cu proprietăți semiconductoare, măsurînd variațiile de rezistență ce apar în urma interacțiunii gaz-solid (senzori conductometrici).

Dintre senzorii pe bază de electrolit solid la ora actuală cel mai bine studiat și cu cele mai vaste aplicații practice este senzorul de oxigen.

Senzorul ceramic de oxigen este utilizat pentru determinarea oxigenului la temperaturi înalte în gaze de ardere, de eșapament, în atmosfera cuptoarelor de ardere, în gazele de furnal, în vapori supraîncălziți, în metale topite. Alte aplicații: în studii cinetice (descompunerea termică a oxizilor), în prospecțiuni geologice (arderea subterană a cărbunelui). În acest scop au fost studiați un număr mare de electroliți solizi pe bază de oxizi [3 — 5]. Practic, cel mai util s-a dovedit ZrO_2 stabilizat cu CaO sau Y_2O_3, respectiv ThO_2 stabilizat cu Y_2O_3. Sub acțiunea oxidului stabilizant (CaO respectiv Y_2O_3 10—15%) ZrO_2 se transformă într-o fază mixtă de $ZrO_2(CaO)$, respectiv $ZrO_2(Y_2O_3)$ cu rețea de fluorită. În cazul unui conținut de 15% CaO compoziția fazei mixte $ZrO_2(CaO)$ corespunde formulei $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ cu un deficit de ioni de oxigen (goluri) de aproximativ 7,5% [6 — 8]. Conductanța ionică la temperaturi înalte apare în urma deplasării ionilor de oxigen prin aceste goluri [7,9—12]. Condiția funcționării senzorului este ca numărul de transport al conductanței ionice:

$$t_i = \frac{x_i}{x_i + x_e + x_d} \qquad (1)$$

să fie aproape de unitate. S-a notat cu indicile *i*, *e*, *d*, conductanța ionică, electronică (conductanță *n*), respectiv cea prin deficit de electroni (conductanță P, datorită golurilor pozitive). Dacă la cele două fețe: electrolit-ceramică presiunile parțiale ale oxigenului sînt diferite P_{O_2} respectiv P'_{O_2}, și $t_i = 1$ (conductanță pur ionică), între cele două fețe apare o diferență de potențial în urma reacției electrodice:

$$1/2O_2 + O\square^{\cdot\cdot} + 2e \rightarrow O^{2-} \mid O^{2-} \rightarrow \mid O^{2-} - 2e \rightarrow O\square^{\cdot\cdot} + 1/2O_2 \qquad (2)$$

$\square^{\cdot\cdot}$ reprezintă un gol în rețea cristalină (notația Schottky). Această diferență de potențial poate fi măsurată prin intermediul unor contacte de platină.

Prof. dr. chim, LADISLAU KÉKEDY, Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.

Sistemul poate fi reprezentat prin următoarea pilă de concentrație:

$$P_{O_2}, Pt/Zr_{0,85}\,Ca_{0,15}\,O_{1,85}/Pt, P'_{O_2} \qquad (3)$$

avînd f.e.m.

$$E = 0{,}04960 \log \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} \qquad (4)$$

Dacă presiunea oxigenului pe o parte a ceramicii este constantă și cunoscută (de ex. P'_{O_2}, electrod de referință), atunci f.e.m. a pilei va depinde numai de P_{O_2}, de pe partea cealaltă, respectiv de temperatură. În cazul cînd $P'_{O_2} = 1$ atm, atunci:

$$E = 0{,}04960T \log P_{O_2} \qquad (5)$$

Dacă gazul de referință este aerul ($P'_{O_2} = 0{,}209$ atm), atunci

$$E = -0{,}04960T \log 0{,}209 + 0{,}04960T \log P_{O_2} =$$

$$= -0{,}03370\,T + 0{,}04960\,T \log P_{O_2} \qquad (6)$$

Intervalul de măsurare este foarte larg, fiind de ordinul de mărime P_{O_2} de circa 40 ($10^{\circ} - 10^{-39}$), în funcție de natura electrolitului și de temperatură. S-a observat [13—15] că conductanța ionică scade cu creșterea temperaturii și cu descreșterea lui P_{O_2}. Paralel crește conductanța electronică, ceea ce la un moment dat duce la scurtcircuitarea senzorului. Presiunea parțială de oxigen la care cele două conductivități sînt egale ($t_i = 0{,}5$) se notează cu P_e. Cu creșterea temperaturii P_e se deplasează spre valori mai mici [10, 16, 17]. Relația între t_i și P_e este dată de ecuația [17]:

$$t_i = \left[1 + \left(\frac{P_{O_2}}{P_e}\right)^{-1/4}\right]^{-1} \qquad (7)$$

Din cele prezentate rezultă că în domeniul de conductanță mixtă ($t_i < 1$) f.e.m. a celulei este mai mică decît cea dată de ecuația (4). Relația între E și t_i a fost calculată de W a g n e r [15]:

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{P'_{O_2}}^{P_{O_2}} t_i \, d\ln P_{O_2} \qquad (8)$$

Ecuația (8) poate fi utilizată și la determinarea lui t_i.

Procesul reprezentat prin schema (2) este reversibil și ca atare pila de concentrație (3) poate fi valorificată prin mai multe căi, și anume: *a.* Ca pilă de combustie, în domeniul de presiuni în care $t_i = 1$. Dacă la cele două fețe electrolit-ceramică presiunea parțială a oxigenului este diferită între cele două fețe apare o diferență de potențial în conformitate cu ecuația (4), și pila galvanică produce energie. *b.* Dacă presiunea parțială a oxigenului pe o parte a celulei este cunoscută, atunci tot pe baza ecuației (4) celula poate fi utilizată la determinarea P_{O_2} necunoscute la partea cealaltă a celulei. Pe acest principiu se bazează utilizarea celulei drept senzor pentru oxigen [18—22]. *c.* În cazul cînd $t_i = 1$ și celulei i se aplică din exterior o diferență de potențial E, atunci pe cele două fețe electrolit-ceramică se stabilesc presiuni parțiale de oxigen în conformitate cu ecuația (4). În acest caz curentul transportă oxigen dinspre fața catodică înspre cea anodică a electrolitului-ceramică, și celula funcționează ca o pompă de oxigen (pompă-ceramică). [23—25]. Fenomenul este utilizat la evacuarea oxigenului din spații cu volum redus, respectiv la pomparea unor cantități cunoscute de oxigen (pe baza legii lui Faraday) într-un curent de gaz inert pentru a se obține gaze cu un conținut cunoscut de oxigen. Valoarea minimă a P_{O_2} ce se poate realiza pe această cale este în jur de 10^{-38} atm P_{O_2} la 530 °C, respectiv de 3.10^{-27} atm la 800 °C (electrolit: ZrO_2). Construcția senzorului este foarte simplă (fig. 1). Electrolitul solid este sinterizat fie în formă de pastilă, fie în formă de tub închis la un capăt (eprubetă, sondă). Electrozii se fixează pe cele două fețe ale ceramicii. Una dintre fețe este în contact cu proba (electrodul de lucru), cealaltă cu o atmosferă cu P_{O_2} cunoscut (electrodul de referință). Atmosfera de referință se poate realiza prin mai multe căi: utilizînd aer, prin încălzirea unor oxizi metalici la o anumită temperatură, sau recent de tot, utilizînd un alt electrod-ceramică în regim de funcționare de pompă-ceramică [26]. Senzorii de oxigen pe bază de electroliți solizi se găsesc comercializați împreună cu aparatura de măsură corespunzătoare [27—28]. Dacă oxigenul prezent în probă nu este angajat în echilibre, senzorul funcționează ca electrod de speța întîi. Dacă oxigenul este în echi-

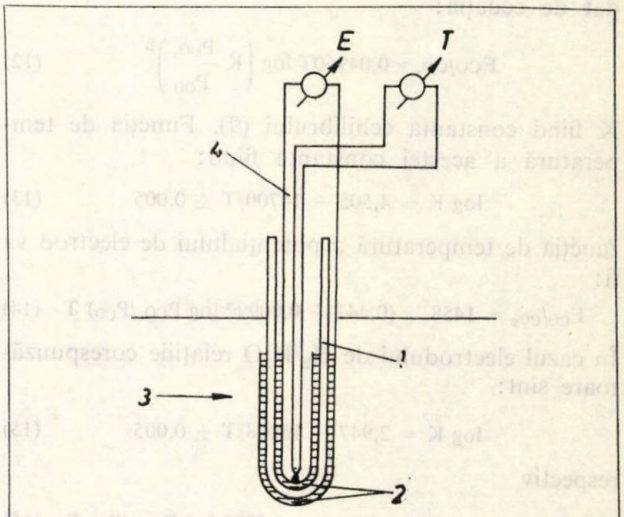


Fig. 1. Schema sondei pentru determinarea oxigenului la temperaturi înalte:
1 — electrolitul-ceramică; *2* — electrozi; *3* — atmosfera de analizat; *4* — aer.

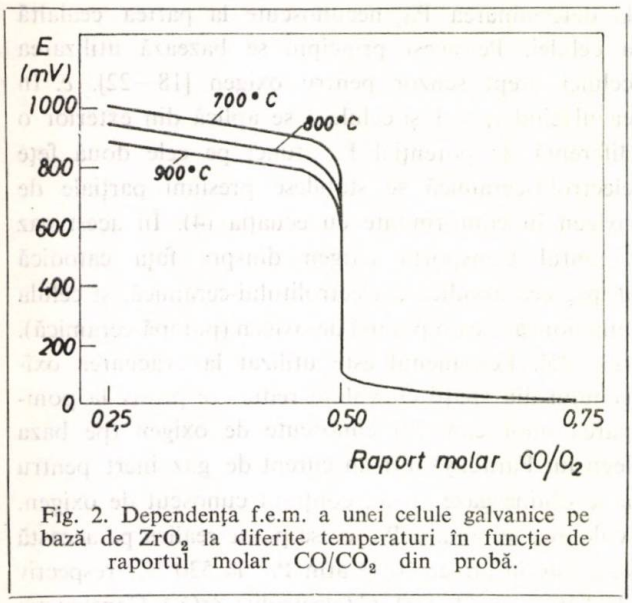


Fig. 2. Dependența f.e.m. a unei celule galvanice pe bază de ZrO_2 la diferite temperaturi în funcție de raportul molar CO/CO_2 din probă.

libru cu alte gaze, în mod indirect pot fi determinate și aceste gaze. În cazul cînd echilibrul este de tipul:

$$CO_2 \rightleftarrows CO + 1/2O_2 \text{ (omogen)} \quad (9)$$

sau de tipul:

$$NiO \rightleftarrows Ni + 1/2O_2 \text{ (eterogen)} \quad (10)$$

senzorul este considerat drept electrod de speța a doua. În sfîrșit, în cazul cînd echilibrele menționate sînt cuplate cu altele, de exemplu echilibrul (9) cu echilibrul Boudouard:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \quad (11)$$

senzorul este un electrod de speța a treia. Regimul de funcționare se poate stabili din funcția de temperatură a senzorului. Potențialul electrozilor-ceramică de speța întîi crește cu temperatura în conformitate cu ecuația (4). Pentru un electrod de speța a doua, de exemplu electrodul de CO/CO_2, potențialul este dat de ecuația:

$$E_{CO/CO_2} = 0{,}04960T \log \left(K \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2 \quad (12)$$

K fiind constanta echilibrului (9). Funcția de temperatură a acestei constante fiind:

$$\log K = 4{,}505 - 14700/T \pm 0{,}005 \quad (13)$$

funcția de temperatură a potențialului de electrod va fi:

$$E_{CO/CO_2} = 1458 - (0{,}447 + 0{,}00992 \log P_{CO_2}/P_{CO})\, T \quad (14)$$

În cazul electrodului de H_2/H_2O relațiile corespunzătoare sînt:

$$\log K = 2{,}947 - 13008/T \pm 0{,}005 \quad (15)$$

respectiv

$$E_{H_2/H_2O} = 1290 - (0{,}292 + 0{,}0992 \log P_{H_2O}/P_{H_2})\, T \quad (16)$$

Se poate observa deci că potențialul electrozilor de speța a doua descrește cu creșterea temperaturii. Dacă gazul conține CO_2 sau H_2O în exces, atunci potențialele de electrod respective tind spre valori limită determinate de echilibrul de disociere a CO_2, respectiv a apei. Pentru aceste echilibre fiind valabile relațiile: $P_{CO} = 2P_{CO_2}$, respectiv $P_{H_2} = 2P_{O_2}$, potențialul electrodului de „bioxid de carbon" va fi:

$$E_{CO_2} = -0{,}04960T2/3 \log 1/2KP_{CO_2} = 486 - (0{,}1390 + 0{,}331 \log P_{CO_2})\, T \quad (17)$$

respectiv cel al electrodului de „vapori de apă":

$$E_{H_2O} = 430 - (0{,}0875 + 0{,}0331 \log P_{H_2O})\, T \quad (18)$$

Din cele prezentate se poate conchide că potențialul electrozilor de CO/CO_2, respectiv de H_2O este independent de presiunea totală, iar cel al electrozilor de CO_2, respectiv de H_2O descrește cu presiunea. În cazul sistemelor mai complexe, de exemplu al gazului de apă (H_2, CO,H_2O, CO_2) expresia potențialelor de electrod este de asemenea mai complexă. În anumite condiții însă, se pot aduce simplificări. De exemplu în cazul gazului de apă constanta de echilibru la 813°C fiind egală cu unitatea, potențialul de electrod respectiv la această temperatură va fi:

$$E_{\text{gaz de apă, 813 °C}} = 973 - 107{,}7 \log \frac{P_{H_2O} + P_{CO_2}}{P_{H_2} + P_{CO}} \quad (19)$$

Cunoscînd deci valoarea P_{O_2} respectiv funcția de temperatură a potențialului de electrod, se pot trage concluzii asupra cantității de componenți oxidanți sau reducători prezenți, senzorul de oxigen furnizînd informații prețioase asupra proprietăților redox ale atmosferei studiate. Se poate stabili de exemplu dacă gazul analizat conține oxigen în exces sau carburant. De fiecare dată se observă un salt net de potențial cînd atmosfera devine oxidantă sau reducătoare (fig. 2). Gradul de ardere al carburantului poate fi redat prin coeficientul lambda:

$$\lambda = \frac{\text{raportul efectiv aer/carburant}}{\text{raportul stoichiometric aer/carburant}} \quad (20)$$

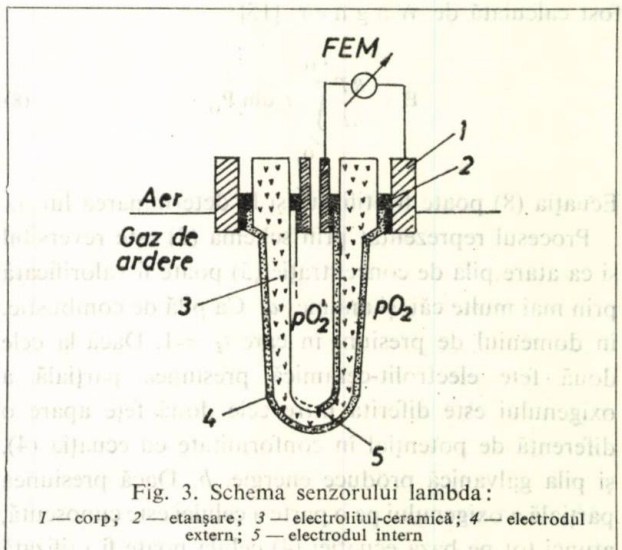


Fig. 3. Schema senzorului lambda:
1 — corp; *2* — etanșare; *3* — electrolitul-ceramică; *4* — electrodul extern; *5* — electrodul intern

În cazul cînd $\lambda<1$ atunci carburantul este în exces, cînd $\lambda>1$ aerul este în exces, iar cînd $\lambda=1$ reprezintă raportul stoichiometric. Coeficientul λ se determină cu un senzor pe bază de ZrO_2 (CaO) special construit, denumit *senzorul lambda* (fig. 3),. În principiu senzorul este identic cu cel discutat anterior, construcția specială îi asigură însă un timp de răspuns scurt (~50 ms) și un salt de potențial mare, de aproximativ de 500—600 de mV în domeniul $0{,}95 < \lambda < 1{,}05$. Astăzi senzorul lambda este utilizat drept element principal pentru reglarea procesului de ardere la motoarele cu ardere internă. Semnalul de ieșire al senzorului dirijează dozarea carburantului astfel încît în regimul actual de funcționare a motorului valoarea coeficientului λ al amestecului să fie în jur de unitate [19—32]. Senzorul are utilizări similare și la controlul arderii la cazane, de exemplu, la cazane de mare performanță a termocentralelor.

Dintre numeroasele alte aplicații ale senzorului-creamic de oxigen se menționează următoarele: Determinarea oxigenului în *metale topite* de exemplu în oțel sau în cupru topit [33—37] cu implicații tehnologice deosebite. În *vaporii de apă supraîncălziți* oxigenul este prezent datorită echilibrului [33]:

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2O_2 \qquad (21)$$

Din echilibrul (21) rezultă că presiunea totală este:

$$P = P_{O_2} + P_{H_2O} + P_{H_2} \qquad (22)$$

respectiv:

$$2P_{O_2} = P_{H_2} \qquad (23)$$

Drept urmare:

$$\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} = \exp\frac{G^\circ}{RT} = K_p \qquad (24)$$

Deoarece în sistem $P_{O_2} \ll P$, pe baza ecuațiilor (21—24) se poate scrie:

$$P_{O_2} = \sqrt[3]{\frac{K_p^2}{4}P^2} \qquad (25)$$

respectiv f.e.m. a senzorului în funcție de P_{O_2}:

$$E = \frac{RT}{4F}\ln\sqrt[3]{\frac{K_p^2}{4}P^2/P'_{O_2}} \qquad (26)$$

P'_{O_2} reprezentînd presiunea parțială a oxigenului în electrodul de referință. Exemplu de calcul: T=1000 K, P=1 atm (în celula de măsurare), E= —300 mV, $P'_{O_2}=0{,}2095$ atm; pe baza ecuației (26) se obține $P_{O_2}=1{,}87.10^{-7}$ atm.

Determinarea *monoxidului de carbon* din gazele de eșapament [38] rezultat din ardere incompletă. Considerînd echilibrele respective, se poate scrie:

$$P_{O_2} = K(P_{CO_2}/P_{CO})^2 \qquad (27)$$

și funcția de transfer a senzorului va fi:

$$E = \frac{RT}{4F}(2\ln P_{CO_2}/P_{CO} + \ln K/P'_{O_2}) \qquad (28)$$

P_{CO_2} se consideră constantă și egală cu valoarea corespunzătoare arderii complete a carburantului. Astfel cunoscînd K, E și T; P_{CO} poate fi calculat. Metoda dă valori exacte între concentrații de CO de 10^{-4}—10%, astfel fiind utilizabilă pentru urmărirea proceselor de ardere. Pe baza unor principii similare, Sandler [39] a elaborat un senzor de CH_4 pentru semnalarea metanului în mine de cărbune.

În *amestecuri de gaze reducătoare* oxigenul poate fi de asemenea determinat. Dacă oxigenul se află *în exces*, sub acțiunea efectului catalitic al contactelor de platină, oxigenul reacționează cu gazele combustibile pe suprafața senzorului pînă la stabilirea echilibrului. Astfel senzorul indică concentrația respectivă de echilibru a oxigenului și nu valoarea inițială. Concentrația reală a oxigenului din amestec poate fi determinată cu senzori cu contacte metalice din metale catalitice inactive. Astfel oxigenul poate fi determinat într-un amestec care conține metan și gaze inerte folosind senzori cu contacte de argint [39]. Senzorul cu contacte metalice catalitic active poate fi utilizat și la determinarea gazelor reducătoare (=oxidabile) în prezență de oxigen. Astfel după Hartung și Möbius [40] hidrogenul poate fi determinat într-un amestec de H_2, H_2O, N_2, O_2, folosind un senzor pe bază de ZrO_2.

Pentru măsurători la temperaturi mai coborîte Yuan și Kröger au recomandat drept electrolit solid sticlă pirex [41]. Folosind pila galvanică P_{O_2}, Pt/sticlă pirex/Pt, P'_{O_2}, se pot obține potențiale de echilibru reproductibile deja la 200°C. Într-o variantă oxigenul reacționează cu sodiul, realizîndu-se pila Na (lichid), W/sticlă pirex/Pt, P'_{O_2}. Potențialul celulei este determinat de echilibrul:

$$2Na \text{ (lichid)} + 1/2O_2 \rightleftarrows Na_2O \text{ (în sticlă)}.$$

La 150°C se pot obține valori teoretice ale P_{O_2} pînă la presiuni de 10^{-30} bar. Senzorul poate fi utilizat și la determinarea presiunii parțiale a vaporilor de sulf. În acest caz în sticlă se formează Na_2S.

Senzorul de SO_2, respectiv de SO_3 [42—44] funcționează pe baza unor principii similare. Electrolitul solid este K_2SO_4 în formă de pastilă sinterizată la 940°C. În forma hexagonală, peste 579°C K_2SO_4 este un conducător ionic. La temperaturi înalte procesul de electrod determinant de potanțial este:

$$SO_3 + 1/2\,O_2 + 2e \rightleftarrows SO_4^{2-} \qquad (29)$$

având următoarele etape:

$$1/2\,O_2 + 2e \rightleftarrows O^{2-} \text{ (proces electrochimic)} \qquad (30)$$

$$SO_3 + O^{2-} \rightleftarrows SO_4^{2-} \text{ (proces chimic)} \qquad (31)$$

Celula poate fi reprezentată prin schema: SO_3, O_2, $Pt/K_2SO_4/Pt, O'_2$, SO'_3 având f.e.m.

$$E = \frac{RT}{2F}\ln\frac{(P_{O_2})^{1/2}\,P_{SO_3}}{((P'_{O_2})^{1/2}\,P'_{SO_3}} = \frac{RT}{4F}\ln\frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P_{SO_3}}{P'_{SO_3}} \qquad (32)$$

F.e.m. a celulei depinde deci de doi factori: P_{O_2} şi P_{SO_3}. Cercetări ulterioare au relevat că acest fapt este caracteristic tuturor sistemelor oxid/anion-oxid de exemplu CO_2/CO_3^{2-}, NO_2/NO_3^-. În condiţii date f.e.m. a senzorului poate fi corelată cu P_{SO_2} deoarece pe suprafaţa senzorului se stabileşte echilibrul:

$$SO_3 \rightleftarrows SO_2 + 1/2\, O_2 \qquad (33)$$

avînd:

$$K = \frac{P_{SO_2} (P_{O_2})^{1/2}}{P_{SO_3}} \qquad (34)$$

Astfel la o temperatură dată, P_{O_2} determină raportul P_{SO_2}/P_{SO_3}.

Determinarea SO_2 în aer. În acest caz P_{O_2} şi P'_{O_2} sînt constante şi $P_{O_2} > P_{SO_2}$. Pe baza echilibrului (33):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{SO_2}}{P'_{SO_2}} \qquad (35)$$

Deoarece P'_{SO_2} este constant (electrodul de referinţă), funcţia de transfer al senzorului va fi:

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{2F} \ln P_{SO_2} \qquad (36)$$

Relaţia (36) s-a dovedit a fi valabilă în domeniul de 0,5—4000 p.p.m. SO_2. Senzorul indică în mod similar şi alte gaze cu conţinut de sulf (H_2S, COS, CH_3SH) datorită faptului că aceste gaze pe suprafaţa electrodului se oxidează cantitativ la SO_2.

Senzorul de CO_2 conţine drept electrolit K_2CO_3. Procesul determinant de potenţial este:

$$CO_2 + 1/2\, O_2 + e \rightleftarrows CO_3^{2-} \qquad (37)$$

În prezenţă de oxid metalic procesul determinant de potenţial depinde de natura metalului din oxid [46]. În cazul oxizilor de Co, Ni, Pd şi Pt procesul este:

$$M + CO_3^{2-} \rightleftarrows MO + CO_2 + 2e \qquad (38)$$

iar dacă metalul este Fe, Zn, Ag sau Ta, atunci:

$$MO + CO_3^{2-} \rightleftarrows M + CO_2 + 2e. \qquad (39)$$

Senzorul de NO_2. Cu pastilă de $Ba(NO_3)_2$ [45] procesul de electrod este:

$$NO_2 + 1/2\, O_2 + e \rightleftarrows NO_3^- \qquad (40)$$

Barna şi Jasinski [47, 48] au recomandat drept material de senzor o calcogenură de compoziţia $Sb_{60}Ge_{28}Sb_{12}Fe_n$ (n=1,3—2) cu proprietăţi de semiconductor. Celula funcţionează la temperatura camerei, timpul de răspuns fiind de cîteva minute. Senzorul este specific pentru NO_2. Nu jenează: O_2,NO,SO_2, CO,CH_4. Relaţia $E - \log [NO_2]$ este liniară pînă la concentraţii de 1 p.p.m., cu o pantă de 70 mV/decadă. Aceasta este un indiciu pentru un potenţial mixt.

Bibliografie

1. DIETZ, H., HAECKER, W., JAHNKE, H., Electrochemical Sensors for the Analysis of Gases, în "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", editor Gerischer, W., 10. Wiley, New York, 1977, p. 1.
2. MALEUNDA, J., FAHRI, R., PETOT-ERVAS, G., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., **16**, 1979, p. 13.
3. JANKE, D., FISCHER, W. A., Arch. Eisenhüttenwes., **48**, 1977, p. 255, 311, 467.
4. FAIRBANK, L. H., Heat Treatment of Metals, **4**, 1969, p. 95.
5. FAIRBANK, L. H., Metallurgia, **79**, 1969, p. 179.
6. JUAN, D., KRÖGER, F. A., J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 594.
7. WAGNER, C., Naturwiss., **31**, 1943, p. 265.
8. HUND, F., Z. Phys. Chem., **199**, 1952, p. 142.
9. KINGERY, W. D., PAPPIS, J., DOTY, M. E., HILL, D. C., J. Am. Ceram. Soc., **42**, 1959, p. 393.
10. SCHMALZRIED, H., Z. Elektrochem., **66**, 1962, p. 572.
11. BAKER, R., WEST, J. M., J. Iron and Steel Ind., **204**, 1966, p. 212
12. SWINKELS, D. A. J., J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 1267.
13. BURKE, L. D., RICKERT, H., STEINER, R., Z. Phys. Chem. N. F., **74**, 1975, p. 146.
14. HEBB, M., J. Chem. Phys., **24**, 1952, p. 185.
15. WAGNER, C., Proc. 7th CITCE Meeting, Butterworth, London, 1957, p. 361.
16. SCHMALZRIED, H., Z. Elecktrochem., **68**, 1966, p. 572 şi Z. Phys. Chem. N. F., **38**, 1963, p. 87.
17. PLUSCHKELL, W., Arch. Eisenhüttenwes., **46**, 1975, p. 11.
18. LITTLEWOOD, R., Steel Times, 1964, p. 189 şi 423.
19. MÖBIUS, H. H., Z. Phys. Chem., **230**, 1965, p. 396.
20. KOLLER, A., Silikaty, č. 1, 1977, p. 77.
21. KOLLER, A., Silikáty, č. 2, 1977, p. 161.
22. KOLLER, A., MERUNKA, M., Sklár a keramik, **27**, 1977, p. 39.
23. TIMOSHENKO, N. E., Elektrokhimiia, **10**, 1974, p. 527.
24. TIMOSHENKO, N. E., STERLIADKHINA, O. G., Elektrokhimiia, **11**, 1975, p. 65.
25. TIMOSHENKO, N. E., Zh. Analit. Khimii, **13**, 1978, p. 1636.
26. HAALAND, D., Anal. Chem. **49**, 1977, p. 1813.
27. PETANIDES, K., MARINCEK, B., HEIMKE, G., Chemie-Anlagen und Verfahren, Heft 6, 1973, p. 167.
28. RECORD, R. G. H., Instr. Pract., **24**, 1970, p. 161.
29. DÜKER, H., FRIESE, K. H., KECKER, W. D., SAE-Paper, 750223, 1975.
30. DÜKER, H., NEIDHARD, H., Sect. Autom. Emission Conf., Ann Arbor, 1973.
31. ZECHNALL, R., BAUMANN, G., MTZ Motortechn. Zeitschr., **34**, 1973, p. 7.
32. STEINKE, L., WEYL, H., Brevet R.F.G. 2315444, 1973.
33. WAGNER, H., SUNDERMAN, H., Z. Anal. Chem., **222**, 1966, p. 217.
34. KOROUŠIC, B., Zelezarski Zb., **11**, 1977, p. 3.
35. KOROUŠIC, B., ARH, J., RAZINGER, T., VODOPINEC, F., Radex Rundschau, Heft 2, 1978, p. 499.
36. ALCOCK, C. B., Spec. Publ. Chem. Soc., **30**, 1977, p. 116.
37. AVERIN, V. V., LOPUKHOV, G. A., Itogi Nauki; Theor. Metall. Processov **4**, 1978, p. 6. Chem. Abst. **89**, 150920b.
38. BEEKMANS, N. M., HEYNE, L., Philips Techn. Rundsch., **31**, 1970/71. p. 120.
39. SANDLER, Y. L., J. Electrochem. Soc., **118**, 1971, p. 1378.
40. HARTUNG, R., MÖBIUS, H. H., Chem. Ing. Techn., **40**, 1971, p. 592.
41. YUAN, D., KRÖGER, F. A., J. Electrochem. Soc., **118**, 1971, p. 841.
42. GAUTHIER, M., CHAMBERLAND, A., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 1579.
43. GAUTHIER, M., CHAMBERLAND, A., BÉLANGER, A., POIRIER, M., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 1584.
44. GAUTHIER, M., BÉLANGER, A., CHAMBERLAND, A., BELLEMARE, R., Paper Presented at Symposium on Solid State Chemical Sensors, Seattle, Washington, 1978. (Manuscris, din amabilitatea autorilor).
45. SALZANO, F. J., NEWMAN, L., J. Electrochem. Soc., **119**, 1972, p. 1273.
46. KEENAN, A. G., FERRER-VINENT, I. J., J. Phys. Chem., **83**, 1978, p. 358.
47. BARNA, G., JASINSKI, R., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 1834.
48. JASINSKI, R., BARNA, G., TRACHTENBERG, I. J. Electrochem. Soc., **121**, 1974, p. 1575.

Intrat în redacţie: 26. IV. 1980

Sistemul Internaţional de Unităţi (SI) în chimie

România — membră a Convenţiei Metrului din 1883 — a adoptat Sistemul Internaţional de Unităţi (SI) între primele ţări din lume, prin HCM nr. 550 din 31 august 1961; începînd de la acea dată, SI este singurul sistem de unităţi de măsură legal şi obligatoriu în ţara noastră. Unităţile SI, precum şi multiplii şi submultiplii lor, se utilizează în ţara noastră în conformitate cu Legea Metrologiei nr. 27/1978 adoptată de Marea Adunare Naţională la 3 noiembrie 1978 şi pe baza STAS 737 — standard în 15 părţi, pe domenii ale fizicii— care cuprinde unităţile SI fundamentale şi unităţile SI suplimentare, unităţile SI derivate adoptate de CGPM, regulile de utilizare a unităţilor SI, prefixele SI pentru formarea şi denumirea multiplilor şi submultiplilor zecimali ai unităţilor SI, precum şi regulile de utilizare a lor, multiplii şi submultiplii zecimali preferenţiali ai unităţilor SI, unităţile SI derivate care se definesc în funcţie de unităţile SI adoptate de CGPM. În ţara noastră, ca şi pe plan internaţional, sînt legale şi unele unităţi de măsură din afara SI care, fiind larg răspîndite şi utilizate în diferite domenii ale ştiinţei şi tehnicii nu au fost scoase din folosinţă la adoptarea Sistemului Internaţional de Unităţi. Principalele unităţi de măsură sînt reglementate prin Legea Metrologiei, fiind în curs de elaborare două standarde de stat prin care urmează a fi reglementate şi alte unităţi de măsură care nu fac parte din SI, admise ca unităţi legale cît şi modul şi domeniile de utilizare a acestor unităţi, în concordanţă cu cerinţele promovării progresului tehnic în toate domeniile de activitate.

Sistemul Internaţional de Unităţi (SI) este un sistem practic, coerent, simplu şi raţional structurat, cu aplicabilitate în toate domeniile ştiinţei şi tehnicii. În Sistemul Internaţional se disting trei clase de unităţi SI: unităţi fundamentale, unităţi derivate şi unităţi suplimentare.

Definiţiile unităţilor SI fundamentale sînt:

— unitatea de lungime (metru) este lungimea egală cu 1 650 763,73 lungimi de undă în vid ale radiaţiei care corespunde tranziţiei între nivelele de energie $2p_{10}$ şi $5d_5$ ale atomului de kripton 86;

— unitatea de masă (kilogram) este egală cu masa prototipului internaţional al kilogramului din platină iridiată care se păstrează la BIPM în condiţiile stabilite de prima CGPM din 1889;

— unitatea de timp (secunda) este durata a 9 192 631 770 perioade ale radiaţiei care corespunde tranziţiei între cele două nivele de energie hiperfine ale stării fundamentale a atomului de cesiu 133;

— unitatea de intensitate a curentului electric (amper) este intensitatea unui curent electric constant care, menţinut în două conductoare paralele, rectilinii, cu lungimea infinită şi cu secţiunea circulară neglijabilă, aşezate în vid la o distanţă de 1 metru unul de altul, ar produce între aceste conductoare o forţă de $2 \cdot 10^{-7}$ newtoni pe o lungime de 1 metru;

— unitatea de temperatură termodinamică (kelvin) este fracţiunea 1/273,16 din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei;

— unitatea de cantitate de substanţă (mol) este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atîtea entităţi elementare cîţi atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12.

De cîte ori se întrebuinţează molul, entităţile elementare trebuie specificate, ele putînd fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate, de asemenea, particule.

— unitatea de intensitate luminoasă (candela) este intensitatea luminoasă, într-o direcţie dată, a unei surse care emite o radiaţie monocromatică de frecvenţă 540.10^{12} Hz şi a cărei intensitate energetică în această direcţie este de 1/683 watt pe steradian.

Unităţile fundamentale ale Sistemului Internaţional sînt prezentate în tabelul 1, împreună cu denumirile şi simbolurile lor.

Tabelul 1

UNITĂŢI SI FUNDAMENTALE

Mărimea	Denumirea	Simbolul
Lungime	metru	m
Masă	kilogram	kg
Timp	secundă	s
Intensitate a curentului electric	amper	A
Temperatură termodinamică	kelvin	K
Cantitate de substanţă	mol	mol
Intensitate luminoasă	candelă	cd

Unităţile SI derivate se obţin pornind de la unităţile fundamentale şi sînt date de expresii algebrice care utilizează simbolurile matematice de înmulţire şi împărţire. Aceste unităţi sînt prezentate în tabelele 2—4.

Tabelul 2

EXEMPLE DE UNITĂŢI SI DERIVATE, EXPRIMATE ÎN FUNCŢIE DE UNITĂŢILE FUNDAMENTALE

Mărimea	Unitatea SI	
	Denumire	Simbol
Arie	metru pătrat	m^2
Volum	metru cub	m^3
Viteză	metru pe secundă	m/s
Accelerație	metru pe secundă la pătrat	m/s^2
Număr de unde	1 pe metru	m^{-1}
Masă volumică (densitate)	kilogram pe metru cub	kg/m^3
Volum masic	metru cub pe kilogram	m^3/kg
Densitate de curent	amper pe metru pătrat	A/m^2
Cîmp magnetic	amper pe metru	A/m
Concentrație (a cantității de substanță)	mol pe metru cub	mol/m^3
Luminanță luminoasă	candelă pe metru pătrat	cd/m^2

Valorile anumitor mărimi, zise fără dimensiuni, ca de exemplu indicele de refracţie, permeabilitatea relativă sau permitivitatea relativă, se exprimă prin numere pure. Unitatea SI corespunzătoare este deci raportul a două unităţi SI egale şi poate fi exprimată prin numărul 1.

Există numai două unităţi SI suplimentare şi anume radianul pentru unghiul plan şi steradianul pentru unghiul solid.

Tabelul 3

UNITĂŢI SI DERIVATE AVÎND DENUMIRI SPECIALE

Mărimea	Unitatea SI			
	denumire	simbol	expresia în alte unităţi SI	expresia în unităţi SI fundamentale
Frecvenţă	hertz	Hz	—	s^{-1}
Forţă	newton	N	—	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
Presiune, tensiune mecanică	pascal	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
Energie, lucru mecanic, cantitate de căldură	joule	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
Putere, flux energetic	watt	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
Cantitate de electricitate, sarcină electrică	coulomb	C	—	$s \cdot A$
Potenţial electric, tensiune electrică, tensiune electromotoare	volt	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
Capacitate electrică	farad	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
Rezistenţă electrică	ohm	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
Conductanţă electrică	siemens	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
Fluxul inducţiei magnetice	weber	Wb	$V \cdot s$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
Inducţie magnetică	tesla	T	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
Inductanţă	henry	H	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
Temperatură Celsius	grad Celsius	°C	—	K
Flux luminos	lumen	lm	—	$cd \cdot sr$
Iluminare luminoasă	lux	lx	lm/m^2	$m^{-2} \cdot cd \cdot sr$

Tabelul 3 bis

UNITĂŢI SI DERIVATE AVÎND DENUMIRI SPECIALE, ADMISE PENTRU PROTECŢIA SĂNĂTĂŢII UMANE

Mărimea	Unitatea SI			
	denumire	simbol	expresia în alte unităţi SI	expresia în unităţi SI fundamentale
Activitate (a unui radionuclid)	becquerel	Bq	—	s^{-1}
Doză absorbită, energie comunicată masică, kerma, indice de doză absorbită	gray	Gy	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$
Echivalentul dozei, indice al echivalentului dozei	sievert	Sv	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$

Considerînd că unghiul plan este exprimat în general ca raportul dintre două lungimi iar unghiul solid ca raportul dintre o suprafaţă şi pătratul unei lungimi, în SI, cele două mărimi trebuie considerate ca mărimi derivate fără dimensiune. Ele pot fi folosite în expresii ale unităţilor derivate (tabelul 6).

Simbolurile unităţilor se scriu cu litere latine (drepte) în general mici. Totuşi dacă numele unităţii derivă dintr-un nume propriu, atunci prima literă a simbolului este o literă latină dreaptă majusculă:

Simbolurile unităţilor rămîn neschimbate la plural.

Simbolurile unităţilor nu sînt urmate de punct.

Conform recomandărilor Organizaţiei Internaţionale de Standardizare (ISO):

— produsul a două sau mai multe unităţi poate fi indicat printr-unul din următoarele moduri:

de exemplu: N·m N.m sau N m;

— cînd o unitate derivată este formată prin împărţirea unei unităţi cu o altă unitate se poate folosi bara oblică (/), o bară orizontală sau scrierea sub formă de puteri negative.

de exemplu: m/s, $\frac{m}{s}$ sau $m \cdot s^{-1}$;

Tabelul 4

EXEMPLE DE UNITĂŢI SI DERIVATE CARE SE EXPRIMĂ UTILIZÎND DENUMIRI SPECIALE

Mărimea	Unitatea SI		
	denumire	simbol	expresia în unităţi SI fundamentale
Viscozitate dinamică	pascal secundă	Pa·s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
Momentul unei forţe	newton metru	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
Tensiune superficială	newton pe metru	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
Flux termic pe suprafaţă, iluminare energetică	watt pe metru patrat	W/m^2	$kg \cdot s^{-3}$
Capacitate termică, entropie	joule pe kelvin	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
Capacitate termică masică, entropie masică	joule pe kilogram kelvin	J/(kg·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
Energie masică	joule pe kilogram	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$
Conductivitate termică	watt pe metru kelvin	W/(m·K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
Energie volumică	joule pe metru cub	J/m^3	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
Cîmp electric	volt pe metru	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
Sarcină (electrică) volumică	coulomb pe metru cub	C/m^3	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
Deplasare electrică	coulomb pe metru pătrat	C/m^2	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
Permitivitate	farad pe metru	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
Permeabilitate	henry pe metru	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
Energie molară	joule pe mol	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
Entropie molară, capacitate termică molară	joule pe mol kelvin	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Expunere (a radiaţiilor X şi γ)	coulomb pe kilogram	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
Debit de doză absorbită	gray pe secundă	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$

Tabelul 5

UNITĂŢI SI SUPLIMENTARE

Mărimea	Unitatea SI	
	denumire	simbol
Unghi plan	radian	rad
Unghi solid	steradian	sr

Tabelul 6

EXEMPLE DE UNITĂŢI SI DERIVATE CARE SE EXPRIMĂ CU AJUTORUL UNITĂŢILOR SUPLIMENTARE

Mărimea	Unitatea SI	
	denumire	simbol
Viteză unghiulară	radian pe secundă	rad/s
Acceleraţie unghiulară	radian pe secundă la pătrat	rad/s^2
Intensitate energetică	watt pe steradian	W/sr
Luminanţă energetică	watt pe metru pătrat steradian	$W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$

— nu trebuie scrisă niciodată mai mult de o bară oblică pe un rînd, în afară de cazul în care se adaugă paranteze, pentru a se evita orice ambiguitate. În cazurile complicate, trebuie folosită scrierea sub formă de puteri negative sau de paranteze

de exemplu: m/s^2 sau $m.s^{-2}$ şi nu m/s/s

$m.kg/(s^3.A)$ sau $m.kg.s^{-3} \cdot A^{-1}$ şi nu $m.kg/s^3/A$.

Pentru formarea multiplilor şi submultiplilor zecimali ai unităţilor SI au fost adoptate o serie de denumiri şi simboluri pentru prefixe (tabelul 7).

Tabelul 7

PREFIXE SI

Factor	Prefix	Simbol	Factor	Prefix	Simbol
10^{18}	exa	E	10^{-1}	deci	d
10^{15}	peta	P	10^{-2}	centi	c
10^{12}	tera	T	10^{-3}	mili	m
10^{9}	giga	G	10^{-6}	micro	μ
10^{6}	mega	M	10^{-9}	nano	n
10^{3}	kilo	k	10^{-12}	pico	p
10^{2}	hecto	h	10^{-15}	femto	f
10^{1}	deca	da	10^{-18}	atto	a

Conform recomandărilor ISO, la folosirea prefixelor SI se va ţine seama de următoarele reguli:

— simbolurile prefixelor se tipăresc cu litere latine (drepte), fără spaţiu între simbolul prefixului şi simbolul unităţii;

— ansamblul format din simbolul unui prefix asociat simbolului unei unităţi constituie un simbol nou inseparabil (simbolul unui multiplu sau submultiplu al acestei unităţi) care poate fi ridicat la o putere pozitivă sau negativă şi care poate fi combinat cu alte simboluri ale unităţilor pentru a forma simboluri ale unor unităţi compuse,

de exemplu: $1\ cm^3 = (10^{-2}\ m)^3 = 10^{-6}\ m^3$

$1\ cm^{-1} = (10^{-2}\ m)^{-1} = 10^{2}\ m^{-1}$

$1\ \mu s^{-1} = (10^{-6}\ s)^{-1} = 10^{6}\ s^{-1}$

$1\ V/cm = (1V)/(10^{-2}\ m) = 10^{2}\ V/m$

— nu trebuie utilizate prefixele compuse, adică formate prin juxtapunerea mai multor prefixe,

de exemplu: 1 nm şi nu 1 mμm

— un prefix nu trebuie folosit niciodată singur,

de exemplu: $10^6/m^3$ şi nu M/m^3

Unitatea de masă este singura dintre unităţile fundamentale SI a cărei denumire conţine, din motive istorice, un prefix. Denumirile multiplilor şi submultiplilor zecimali ai unităţii de masă se formează adăugînd prefixe SI la cuvîntul „gram", de exemplu: 10^{-6} kg = 1 miligram (1 mg) şi nu 1 microkilogram (1 μkg)

Comitetul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi (CIPM) a recunoscut în 1969 că utilizatorii Sistemului Internaţional vor avea nevoie să folosească împreună cu acesta anumite unităţi care nu fac parte din SI, dar care joacă un rol important şi sînt larg răspîndite (tabelul 8). Combinarea unităţilor din acest tabel cu unităţile SI pentru formarea unor unităţi compuse nu trebuie practicată decît într-un număr limitat de cazuri pentru a nu pierde avantajele coerenţei unităţilor SI.

Tabelul 8

UNITĂŢI FOLOSITE ÎMPREUNĂ CU SISTEMUL INTERNAŢIONAL

Denumire	Simbol	Valoare în unitatea SI
Minut	min	1 min = 60 s
Oră	h	1 h = 60 min = 3 600 s
Zi	d	1 d = 24 h = 86 400 s
grad	o	$1° = (\pi/180)$ rad
Minut	′	$1' = (1/60)° = (\pi/10\ 800)$ rad
Secundă	″	$1'' = (1/60)' = (\pi/648\ 000)$ rad
Litru	l, L	$1\ L = 1\ dm^3 = 10^{-3}\ m^3$
Tonă	t	$1\ t = 10^3$ kg

De asemenea, este necesar să se admită şi alte cîteva unităţi care nu fac parte din Sistemul Internaţional, dar a căror utilizare este utilă în anumite domenii specializate, deoarece valoarea lor exprimată în unităţi SI trebuie să se obţină experimental şi nu este deci cunoscută exact (tabelul 9).

Tabelul 9

UNITĂŢI FOLOSITE ÎMPREUNĂ CU SISTEMUL INTERNAŢIONAL A CĂROR VALOARE ÎN UNITĂŢI SI ESTE OBŢINUTĂ EXPERIMENTAL

Denumire	Simbol	Definiţie
Electronvolt	eV	(a)
Unitate de masă atomică (unificată)	u	(b)

(a) Electronvoltul este energia cinetică cîştigată de un electron care traversează o diferenţă de potenţial de 1 volt în vid;
$1\ eV = 1{,}602\ 19 \times 10^{-19}$ J, aproximativ.

(b) Unitatea de masă atomică (unificată) este egală cu 1/12 din masa unui atom al nuclidului ^{12}C; $1\ u = 1{,}660\ 57 \times 10^{-27}$ kg, aproximativ.

Avînd în vedere forţa tradiţiilor existente în anumite ţări şi în anumite domenii, CIPM (1978) a judecat acceptabil ca unităţile din tabelul 10 să fie utilizate în continuare împreună cu unităţile SI, pînă cînd se va considera că acest lucru nu mai este necesar. În orice caz, aceste unităţi nu trebuie utilizate acolo unde ele nu au fost folosite pînă acum.

CIPM apreciază că în general este preferabil să nu se folosească împreună cu unităţile Sistemului Internaţional unităţile sistemului CGS care au căpătat o denumire specială (tabelul 11).

Sistemul Internaţional de Unităţi şi recomandările cuprinse în acest document au ca obiect o uniformitate mai bună, deci o mai bună înţelegere reciprocă în utilizarea generală. Totuşi în anumite domenii specializate ale cercetării ştiinţifice, mai ales în fizica teoretică, pot exista uneori motive serioase care să justifice utilizarea altor sisteme sau alte unităţi. Oricare ar fi aceste unităţi, important este ca „simbolurile" folosite pentru reprezentarea acestora să fie conforme cu recomandările internaţionale în vigoare.

În privinţa unităţilor care nu fac parte din Sistemul Internaţional şi care nu se încadrează în tabelele 8 — 11, CIPM apreciază că este în general preferabil să fie evitate şi înlocuite prin unităţi ale Sistemului Internaţional. Cîteva din aceste unităţi sînt menţionate în tabelul 12.

Tabelul 10

UNITĂŢI CARE SE MENŢIN TEMPORAR ÎMPREUNĂ CU SISTEMUL INTERNAŢIONAL

Denumirea	Simbol	Valoarea în unitatea SI
Milă marină	—	1 milă marină = 1 852 m
Nod	—	1 milă marină pe oră = (1 852/3 600) m/s
Ångström	Å	1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m
Ar	a	1 a = 1 dam^2 = 10^2 m^2
Hectar	ha	1 ha = 1 hm^2 = 10^4 m^2
Barn	b	1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2
Bar	bar	1 bar = 0,1 MPa = 10^5 Pa
Gal	Gal	1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2
Curie	Ci	1 Ci = $3{,}7\times10^{10}$ Bq
Röntgen	R	1 R = $2{,}58\times10^{-4}$ C/kg
Rad (rd)	rad	1 rad = 1 cGy = 10^{-2} Gy
Rem	rem	1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv

Tabelul 11

UNITĂŢI CGS CU DENUMIRI SPECIALE

Denumirea	Simbol	Valoarea în unitatea SI
Erg	erg	1 erg = 10^{-7} J
Dynă	dyn	1 dyn = 10^{-5} N
Poise	P	1 P = 1 dyn·s/cm^2 = 0,1 Pa·s
Stokes	St	1 St = 1 cm^2/s = 10^{-4} m^2/s
Gauss	Gs, G	1 Gs corespunde la 10^{-4} T
Oersted	Oe	1 Oe corespunde la (1 000/4π) A/m
Maxwell	Mx	1 Mx corespunde la 10^{-8} Wb
Stilb	sb	1 sb = 1 cd/cm^2 = 10^4 cd/m^2
Phot	ph	1 ph = 10^4 lx

Tabelul 12

ALTE UNITĂŢI, ÎN GENERAL NERECOMANDATE

Denumirea	Valoarea în unitateaSI
Fermi	1 fermi = 1 fm = 10^{-15} m
Carat metric	1 carat metric = 200 mg = $= 2\times10^{-4}$ kg
Torr	1 torr = (101 325/760) Pa
Atmosferă normală (atm)	1 atm = 101 325 Pa
Kilogram-forţă (kgf)	1 kgf = 9,806 65 N
Calorie (cal)	1 cal_{15} = 4,185 5 J
	1 cal_{IT} = 4,186 8 J
	1 cal_{th} = 4,184 J
Micron (μ)	1μ = 1 μm = 10^{-6} m
Unitate X	1 unitate X = $1{,}002\times10^{-4}$ nm aproximativ
Ster (st)	1 st = 1 m^3
Gamma (γ)	1 γ = 1 nT = 10^{-9} T
γ	1 γ = 1 μg = 10^{-9} kg
λ	1 λ = 1μl = 10^{-6} L = 10^{-9} m^3

Acţiunea de asigurare a utilizării în exclusivitate a unităţilor SI în ţara noastră, implică o amplă şi susţinută activitate de creare a condiţiilor optime de aplicare a unităţilor SI, inclusiv o largă activitate de popularizare a acestor unităţi şi a regulilor lor de utilizare. În cadrul acestor acţiuni se înscrie şi publicarea în Revista de chimie a acestui material prelucrat de D.I. Marchidan după „Le Système International d'Unités" (SI), 4e Édition, 1981.

Bibliografie

* * * Le Système International d'Unités (SI), 4e Édition, Paris, 1981.
* * * Sistemul Internaţional de Unităţi (SI), Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1979.
* * * Buletinele CODATA nr. 9 şi 13. Suplimentul Revistei de chimie din 1978, Bucureşti.
* * * Buletinul CODATA nr. 30 1978., Rev. de chimie, 30, 1979, p. 1145.
* * * Buletinul CODATA nr. 28 1978., Rev. de Chim, 32, 1981, p. 396.
* * * Standardizarea română, 35. nr, 1, 1982.

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI AGENT PENTRU PREVENIREA MIGRĂRII COLORANŢILOR ÎN VOPSIREA ŢESĂTURILOR

Brevet R.S.R. nr. 74727

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui agent pentru prevenirea migrării în vopsirea ţesăturilor celulozice, sintetice, sau în amestec, prin procedee fără epuizarea flotei.

Într-o primă fază se efectuează polimerizarea totală în soluţie a 10—30% greutate din monomer, după care, într-o nouă fază, peste soluţia de polimer rezultată, care serveşte ca germeni de polimerizare, se alimentează continuu restul de monomer la temperatura de 70—90°C; în final, soluţia de acid poliacrilic rezultată, se aduce sub formă de sare de sodiu, prin neutralizare cu soluţie de NaOH pînă la *p*H 6—7.

Avantajul invenţiei constă în aceea că se obţine un agent pentru prevenirea migrării coloranţilor cu o foarte bună capacitate de dizolvare în apă, precum şi cu un efect antimigrator îmbunătăţit.

Dosar nr.: 95497
Data înregistrării: 26.10.1978
Daza publicării: 08.12.1980
Int. Cl^3.: C 08 L 33/08
Titular: Întreprinderea chimică Rîşnov, judeţul Braşov

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe de reducere a consumurilor energetice la sinteza amoniacului

În procesul de sinteză a amoniacului, hidrogenul necesar este obținut din hidrocarburi, odată cu el rezultînd cantități importante de oxid și bioxid de carbon. Întrucît în sinteza amoniacului hidrogenul trebuie să fie lipsit complet de aceste impurități, iar oxidul de carbon este relativ greu de separat de hidrogen, el este transformat catalitic în prezența vaporilor de apă în bioxid de carbon, care, la rîndul său este mult mai ușor de separat.

În instalațiile vechi, eliminarea bioxidului de carbon se realiza prin spălarea gazelor comprimate cu apă, iar a oxidului de carbon, prin spălarea lor cu o soluție cuproamoniacală. În prezent, bioxidul de carbon este separat prin spălarea gazelor cu o soluție de monoetanolamină sau de carbonat de potasiu, procedee consumatoare de cantități relativ importante de energie.

Căldura necesară regenerării monoetanolaminei și a soluțiilor de carbonat de potasiu, exprimată în kJ/g mol bioxid de carbon, este, în funcție de procedeul folosit, următoarea:

— Monoetanolamină, procedeul pre-amineguard 209 kJ/g mol CO_2.

— Monoetanolamină, procedeul amine guard II 140 kJ/g mol CO_2.

— Monoetanolamină, procedeul amine guard III 116 kJ/ mol CO_2.

— Monoetanolamină, procedeul Benfield amine 107 kJ/ mol CO_2.

— Monoetanolamină, procedeul amine guard IV 88 kJ/ mol CO_2.

Soluție de carbonat Benfield amine cu o treaptă de regenerare 88 kJ/miol CO_2

Soluție de carbonat de potasiu Benfield amine cu două trepte de regenerare cu pompă de căldură 63 kJ /mol CO_2.

În S.U.A., o mare parte din instalațiile de amoniac folosesc procedeul amine guard II, în care concentrația soluției de monoetanolamină este de 28—30%. În prezent, cel mai avantajos procedeu chimic în cazul monoetanolaminei apare însă procedeul amine guard IV.

Procedeele de absorbție fizică nu sînt introduse în acest tabel. În comparație cu procedeele chimice, ele nu implică consum de căldură pentru regenerare, ci numai o mică cantitate de energie pentru răcirea și separarea apei de solvent. Procedeul Benfield apare mai eficient decît cel cu monoetanolamină. În afara acestuia, pentru instalații de amoniac de pînă la 600 t/zi, un procedeu foarte avantajos de separare a bioxidului de carbon îl constituie sitele moleculare.

În general, în cazul instalațiilor de amoniac în funcțiune, există în prezent tendința restudierii lor din punctul de vedere al consumului energetic, în vederea înlocuirii sau completării unora dintre utilajele din secția de separare a bioxidului de carbon.

Primul criteriu ce se are în vedere la efectuarea unor modificări ale instalațiilor de amoniac în funcțiune este reducerea consumurilor de materii prime și utilități.

Din analizele făcute se desprinde tendința înlocuirii absorbției chimice cu absorbție fizică, precum și cea de a mări eficiența absorbției chimice.

Nitrogen 131, 1981 M.L

• tehnico-științifice

Progrese în electrochimie

Principalele direcții de cercetare în domeniul electrochimic s-au axat pe:

— perfecționarea procedeelor actuale de electroliză în vederea obținerii produselor respective cu consumuri energetice mai reduse (clorul, soda, aluminiul etc.);

— realizarea unor noi acumulatoare de energie care să permită, în zonele lipsite de resurse proprii de hidrocarburi, trecerea la automobilul electric.

Ideea construirii unui automobil acționat de baterii electrice a fost emisă acum 90 de ani, dar dezavantajele pe care le prezintă nu au făcut posibilă aplicarea pe scară largă a acestui tip de vehicul. La această întîrziere a contribuit și prețul relativ redus al benzinei, care nu stimula sub nici o formă cercetările axate pe obținerea unor baterii mai ușoare, de capacități mai mari și care să asigure vehiculului o autonomie în funcționare satisfăcătoare.

Criza de hidrocarburi din ultimii ani a reactualizat, însă, problema automobilelor electrice. În prezent, în S.U.A. sînt în funcțiune peste 5 000 de vehicule electrice pentru distribuirea poștei, iar în Franța, Anglia și R.F. Germania se află în curs de experimentare numeroase prototipuri.

Trebuie, însă, recunoscut faptul că rezultatele obținute pînă în prezent nu sînt deloc încurajatoare și nu justifică încă, din punct de vedere economic, o extindere a utilizării vehiculelor electrice.

Astfel companiile Chrysler și General Electric asigură la un autovehicul ce poate transporta cinci persoane, cu o viteză de 90 km/h, o autonomie de 120 km, greutatea acumulatoarelor de plumb, cu care este echipat autovehiculul, fiind de 490 kg.

Compania Gulf-Western asigură o autonomie de 220 km pentru un vehicul similar, folosind acumulatoare de zinc-clor în greutate de 544 kg, iar compania General Motors, folosind acumulatoare de nichel—zinc, în greutate de 380 kg, asigură pe un vehicul similar o autonomie de numai 120 km.

În aceste condiții de loc optimiste în ceea ce privește viitorul electromobilelor, cercetările efectuate în laboratorul Universității din San Francisco cu privire la realizarea unui nou tip de pilă cu combustibilul pe bază de aluminiu și aer, prezentată la sfîrșitul anului trecut, în sesiunea anuală a societății de electrochimie americană, prezintă un interes deosebit. Pentru comparație noua pilă, denumită Cooper-Berhin, după numele autorilor, poate acționa autovehiculul descris mai sus la o viteză de 90 km/h, transportînd 5 persoane, pe o distanță de 500 km, cînd trebuie să i se mai adauge apă. Greutatea acestei pile nu depășește 240 kg, ceea ce duce la concluzia că pentru o baterie cu o masă de sub jumătatea celor folosite pînă în prezent autonomia este de 4 ori mai mare, decît la soluția Chrysler-General Electric, de 2,5 ori mai mare, decît la soluția Gulf-Western și de 3,3 ori mai mare, decît la soluția General Motors.

Mai este de adăugat faptul că la noua pilă plăcile de aluminiu trebuie înlocuite la intervale de pînă la 5 000 km, durata înlocuirii fiind de circa 30 min.

Noua baterie se bazează pe reacția dintre aluminiu, apă și oxigenul din aer, în pre-

zența unei soluții de hidroxid de sodiu, drept electrolit. Fiecare element al acestei baterii este alcătuit dintr-un anod de aluminiu de 400 × 250 × 12 mm și un catod poros din carbon și teflon, îmbibat cu catalizator. Electrolitul este depozitat într-un rezervor alăturat, de unde este pompat continuu în baterie. Prin reacția dintre anod, aer, apă și electrolit se formează aluminat de sodiu, care este evacuat din baterie. Acesta se descompune cu precipitare de hidroxid de aluminiu, care este reținut pe un filtru. El se evacuează la fiecare 500 km, odată cu alimentarea bateriei cu apă. Hidroxidul de aluminiu se refolosește la fabricarea aluminiului.

Aerul necesar acestei baterii este introdus cu ajutorul unui ventilator, care îl trece și printr-un filtru, pentru reținerea impurităților solide și a bioxidului de carbon.

Din experimentările făcute a rezultat că pentru transportul unui vehicul de o tonă pe o distanță de 31 km, cu o viteză medie de 90 km/h, se consumă un kilogram de aluminiu. Pentru comparație trebuie menționat faptul că un litru de benzină permite deplasarea aceluiași vehicul, cu aceeași viteză, pe o distanță de numai 13,5 km.

Calcule mai detaliate, în care se includ și greutățile suplimentare ce trebuie transportate, duc la randamente mai mici. Astfel, dacă se admite că un autoturism cu benzină, avînd rezervorul plin, cîntărește 1000 kg, dacă se adaugă și greutatea celor cinci pasageri, greutatea totală crește la minimum 1300 kg, situație în care un litru de benzină îi va asigura o autonomie de mers de 10,38 km.

Electromobilul are, însă, o baterie de aer-aluminiu care, cîntărind 240 kg și ocupînd un volum de 413 l necesită o construcție mai voluminoasă și o greutate fără sarcină de 1250 kg. În această situație, cu cei cinci pasageri, electromobilul ar cîntări 1 550 kg, fapt care ar duce la un consum de aluminiu de 1 kg pentru 20 km.

Din aceste elemente se poate deduce că consumul pe 100 km este fie de 9,6 l benzină (calculul este efectuat în 1980, cînd în S.U.A. se mai fabricau autoturisme de mare litraj, cu un consum relativ ridicat de benzină), fie de 5 kg aluminiu, ceea ce duce la un echivalent de 0,52 kg aluminiu/l benzină.

În prețuri 1979, în S.U.A. costul propriu-zis al unui kilogram de anod de aluminiu revine la 0,62 dolari. Ținînd seamă că producția de aluminiu necesară electromobilelor ar trebui realizată în instalații noi, trebuie adăugat 0,52 dolari/kg, amortizarea noilor instalații, 0,07 dolari/kg, prelucrarea hidroxidului de aluminiu, și 0,09 dolari, pentru colectarea și transportul acestuia, situație în care costul total al anodului de aluminiu revine la 1,45 dolari/kg. Atît timp cît prețul echivalentului în benzină este mai mic, electromobilul cu baterie aer-aluminiu nu apare rentabil, dar o nouă creștere a prețului benzinei ar putea duce la rentabilizarea acestuia.

Oricum, utilizarea electromobilelor ridică și probleme de investiții. Dacă se ia ca etalon un electromobil cu o greutate totală de 1250 kg, avînd o capacitate de transport de cinci persoane și un consum de aluminiu anual de 560 kg, corespunzător unui parcurs de 16 000 km/an, volumul estimat al investițiilor colaterale necesare realizării electromobilului sînt estimate pe mașină, după cum urmează:

— pentru obținerea aluminiului, 1350 dolari;

— pentru obținerea energiei electrice necesare fabricării aluminiului, 740—960 dolari;

— pentru realizarea de stații service, 130 dolari;

— pentru producția de baterii aluminiu-aer, 1200 dolari.

Din aceste estimări rezultă că pentru realizarea electromobilelor ar trebui investiții suplimentare de ordinul a 3 420—3 640 dolari pentru fiecare electromobil. În ceea ce privește costul propriu-zis al electromobilului, estimările nu au fost date publicității. În S.U.A., unde s-au făcut toate aceste estimări, s-au emis și ipoteze de industrializare. Astfel, în ipoteza în care în anul 1995 se va produce un milion de electromobile de acest tip producția de aluminiu va trebui să crească cu 6%, iar consumul de energie electrică cu 1,2%. În ipoteza, însă, a unei producții de 100 mil. electromobile, producția de aluminiu va trebui să crească de 10 ori, iar cea de energie electrică de 5 ori.

Desigur, pînă la industrializare sînt necesare o serie de perfecționări, ca, de exemplu, realizarea unor aliaje noi de aluminiu pentru anozi, perfecționări constructive etc. care să permită îmbunătățirea actualelor performanțe.

Din punct de vedere energetic, respectiv al consumului de kWh/km, bateria de aluminiu-aer este comparabilă cu benzina sintetică și cu metanolul, așa cum rezultă din datele de mai jos:

— baterie aluminiu-aer (1 kg aluminiu = 31 t/km)	1,5—1,9 kWh/km
— benzină sintetică (1 kg = 13,5 t/km)	1,5—1,9 kWh/km
— gazool (1 kg = 19,3 t/km)	1,2—1,4 kWh/km
— metanol (1 kg = 7,3 t/km)	1,6 kWh/km
— benzină	1,0 kWh/km

Science et Vie nr. 762, 1981.

M.L.

Va fi înlocuită benzina cu alcooli?

Necesitatea reducerii consumului de hidrocarburi în transporturile rutiere a generat, în ultimii ani, folosirea de metanol sau etanol ca adaos la benzină. Dar cercetările au mers mai departe în vederea înlocuirii integrale a benzinei cu unul din acești doi alcooli inferiori.

Ținînd seamă de proprietățile fizico-chimice ale acestora, în comparație cu cele ale benzinei, se constată că această înlocuire implică modificări mari în construcția motoarelor. Căldura de vaporizare a metanolului este de 220 kcal/l, iar a etanolului de 174 kcal/l, față de numai 60 kcal/l la benzină. În aceste condiții, un motor ce funcționează numai cu alcooli nu poate demara dacă temperatura mediului ambiant este sub —12°C.

Pentru a asigura pornirea acestor motoare la temperaturi de pînă la —20°C în timpul iernii trebuie să se adauge alcoolului mici cantități de butan sau izopentan, produse volatile care permit pornirea motorului. Chiar numai aspectul vară-iarnă ridică problema folosirii a două feluri de combustibili.

La acest neajuns se mai adaugă și faptul că alcoolii sînt destul de corosivi, față de o serie de metale și aliaje, ca: magneziul, zincul, alama, aliaje de lipit pe bază de cositor etc., precum și față de unele materiale plastice, ceea ce implică reconsiderarea tuturor materialelor folosite în circuitul de alimentare a motorului cu combustibil.

Întrucît alcoolii nu sînt solubili în lubrifianții folosiți la motoarele cu benzină, trebuie utilizați alți lubrifianți și noi sisteme de evacuare a gazelor din cartier. Rezervoarele trebuie să fie cu 60—81% mai mari decît cele pentru benzină, pentru a asigura aceeași autonomie de mers. În afara acestor modificări, mai trebuie adăugate și altele, ca: sporirea raportului de compresiune de la 9 la 10,5—14, mărirea jigloarelor, precum și alte modificări ireversibile, care nu mai permit revenirea la benzină. Această variantă aduce cu sine implicațiile corespunzătoare cu privire la distribuția noilor carburanți, situație ce a dus pentru moment la abandonarea ideei folosirii alcoolilor ca înlocuitori integrali ai benzinei. Se recurge, însă, la soluții intermediare care să permită folosirea alcoolilor în amestec cu benzina în asemenea proporții încît modificările aduse automobilelor să fie minime, iar motoarele acestora să poată funcționa oricînd și numai cu benzină, în ipoteza în care ele ar circula în zone în care nu se distribuie amestecuri de benzină și alcool.

Dar amestecul de benzină—alcool ridică și el o serie de probleme, din care cea mai neplăcută este prezența apei. Dacă la un amestec de benzină—alcool pătrund prin condens, din atmosferă, sau prin accident 2 ml apă la un litru de combustibil, aceasta se separă imediat în două straturi, cel superior, de benzină, și cel inferior, de apă cu alcool. Întrucît motorul nu este adaptat pentru a funcționa cu alcool și apă, la o astfel de separare funcționarea lui este defectuoasă. Pentru a o evita, se adaugă amestecului de benzină —alcool mici cantități de benzen, care împiedică separarea alcoolului, și se cercetează posibilitatea folosirii unor adjuvanți mai ieftini.

În Franța s-a efectuat o analiză economică în diverse variante, în vederea studierii oportunității folosirii de amestecuri de benzină—alcooli.

Într-o primă variantă s-a mers pe ideea adăugării în benzină a 3—5% alcool etilic sau a 5—7% alcool metilic. Folosirea unor astfel de amestecuri implică unele modificări minore ale circuitelor de combustibil la parcul existent de autoturisme, iar extinderea utilizării acestui amestec pe tot teritoriul Franței poate aduce o economie anuală de 700 000 t

benzină, în cazul folosirii metanolului, și, respectiv, de 1 000 000 t benzină, în cazul folosirii alcoolului etilic, primul lucru ce trebuie schimbat la autoturismele în circulație fiind flotoarele carburatoarelor.

Într-o a doua variantă s-a mers pe ideea adăugării de 15% alcool în benzină. În acest caz sînt necesare adaptări principale care implică, la rîndul lor, înființarea unei rețele de distribuție a noului carburant, cel puțin la nivelul întregii Europe. Consumul total de carburant va spori, iar motoarele nu vor mai putea funcționa numai cu benzină. Consumul de carburant va crește cu 8% pentru un amestec benzină—metanol. Astfel, în cazul unui autoturism care consumă 10 l benzină la 100 km, prin folosirea amestecului benzină—metanol va consuma 9,2 l benzină și 1,6 l metanol, pentru parcurgerea aceleiași distanțe, economia de benzină fiind de fapt de 0,8 l/100 km, față de consumul de metanol de 1,6 l/100 km.

În cazul folosirii de alcool etilic, consumul de benzină se va reduce cu 1 l/100 km. La nivelul Franței, dacă se trece pe această soluție ireversibilă, consumul anual de benzină s-ar putea reduce cu 0,9%, respectiv 1,7 mil. t. Această reducere, care ar implica o eventuală reducere a volumului de țiței importat ce se supune prelucrării în rafinării, este compensată de necesitatea fabricării metanolului. Pentru o tonă de metanol sînt necesare 0,65 t gaze naturale, pe care Franța le importă de mulți ani, realizarea metanolului din gaze naturale nefiind pentru această țară o condiție de menținere a dependenței ei față de importul de hidrocarburi.

Fabricarea metanolului prin gazificarea cărbunelui, procedeu, de asemenea, devenit convențional, revine în Franța, comparativ cu prețul cărbunilor proprii, la 2000 franci/t, față de prețul curent de 1000 franci/t, cît rezultă pentru metanolul produs din reziduuri petroliere. Companiile ELF și Creusot-Loire au proiectat o instalație-pilot pentru obținerea metanolului prin gazificarea deșeurilor vegetale, din care se apreciază că acesta va rezulta la un cost ce nu va depăși 1000 franci/t.

Pentru înlocuirea unei tone de benzină cu prețul de 1750 franci sînt necesare 2,1 t metanol, respectiv 2100 franci. Există păreri că, în viitor, prețul benzinei va crește cu un indice mai mare decît cel al materiilor prime ce pot fi folosite la sinteza metanolului și că, înainte de sfîrșitul acestui deceniu, înlocuirea benzinei parțial cu metanol va fi eficientă.

Pe de altă parte, cercetătorii francezi continuă studiile cu privire la obținerea alcoolului etilic fie prin fermentația zaharurilor, fie prin hidroliza celulozei.

Randamentele în materii prime vegetale, exprimate în t/ha, și în alcool etilic, exprimate, de asemenea, în t/ha, avute în vedere sînt următoarele:

— trestie de zahăr	60 t/ha	3,6 t/ha alcool etilic
— manioc	20 t/ha	2,4 t/ha alcool etilic
— sfeclă furajeră	100 t/ha	4,7 t/ha alcool etilic
— sfeclă de zahăr	45 t/ha	3,4 t/ha alcool etilic
— porumb	6,3 t/ha	1,9 t/ha alcool etilic
— cartofi	30 t/ha	2,5 t/ha alcool etilic

Pe baza acestor date s-a elaborat o variantă de calcul potrivit căreia s-ar adopta în Franța un carburant cu 15% alcool etilic fabricat integral din sfeclă de zahăr. Pentru acoperirea necesarului anual de 2,8 mil. t. alcool etilic trebuie folosite 825 000 ha, respectiv 3% din suprafața cultivabilă a Franței.

Economia aparentă de hidrocarburi de origină petrolieră ar fi de 1,8 mil t/an (1,6 t etanol înlocuiesc 1 t benzină), dar pentru obținerea etanolului este necesar un consum de energie de 1,5 t echivalent țiței/ha. Un calcul sumar duce la concluzia că pentru cele 825 000 ha culturi de sfeclă de zahăr sînt necesare 1,2 mil. t. echivalent țiței anual, așa încît economia netă de hidrocarburi este de numai 600 000 t echivalent țiței. Pentru o mai ușoară apreciere a ordinului de mărime a acestei economii de energie trebuie menționat faptul că ea este, totuși, de două ori mai mare decît cea care se realizează în Franța prin introducerea orarului de vară.

Acest calcul este oarecum pesimist, întrucît a fost aleasă ca exemplu de cultură o plantă care, deși are o producție relativ mare de alcool pe hectar, are și un consum ridicat de energie, respectiv 0,6 t echivalent țiței/t etanol, exprimat în echivalent țiței. Dacă se iau alte culturi, cu un consum energetic mai mic, cum este trestia de zahăr, cu 0,21 t echivalent țiței, maniocul, cu 0,28 t echivalent țiței, și porumbul, cu 0,4 t echivalent țiței pe tona de etanol, exprimat în echivalent țiței, bilanțul energetic apare mai favorabil pentru alcoolul etilic. Obstacolul important în momentul de față, pentru introducerea alcoolului etilic în amestec cu benzina, rămîne prețul etanolului. Acesta costă în prezent, în funcție de materia primă folosită și de starea recoltei, între 3500 și 6000 franci, ceea ce duce la un preț al tonei de echivalent țiței de minimum 7500 franci, față de 1700 franci prețul tonei de benzină și de 2100 franci prețul tonei de metanol, exprimată în echivalent țiței. În Brazilia, unde alcoolul etilic se folosește ca adaos la benzină, fabricarea lui se obține cu subvenții din partea statului, aceasta întrucît se are în vedere nu numai limitarea importului de hidrocarburi, ci și industrializarea unor vaste zone rurale, prin crearea de numeroase fabrici pentru fabricarea alcoolului prin fermentația trestiei de zahăr.

Dacă pentru moment alcoolul etilic nu prezintă eficiență în amestec cu benzina, iar metanolul, în țările care dispun de resurse ieftine de materii prime, poate fi utilizat numai în proporții limitate, nu același lucru se poate spune și despre compușii chimici realizați din metanol sau din alte materii prime. Pe această linie trebuie menționată folosirea pe scară tot mai largă a metil-*terț*-butileterului ca înlocuitor al tetraetilplumbului, a cărui utilizare este tot mai restrînsă prin reglementări noi, menite să conserve mediul înconjurător. Acest produs este realizat pe scară tot mai largă în S.U.A., R.F. Germania și Italia.

Institutul francez de petrol experimentează un procedeu enzimatic de hidroliză a celulozei la pentoze, care, supuse fermentației, produc un amestec ce conține 60% butanol, 30% acetonă și 10% etanol. Se intenționează ca acesta să fie amestecat cu benzina, în vederea reducerii consumului de hidrocarburi.

În S.U.A., unde lichefierea cărbunilor se află într-un stadiu avansat de cercetare, se afirmă că procedeele experimentate pentru obținerea benzinei sintetice vor deveni competitive cînd barila de țiței brut va atinge prețul de 50 dolari. Toate aceste date dau o imagine, restrînsă într-adevăr, asupra eforturilor ce se depun pe plan mondial pentru reducerea consumului de hidrocarburi. Pe lîngă aceste eforturi făcute de chimiști, nu trebuie trecute cu vederea cele pe care le fac constructorii de autovehicule, care prin perfecționarea motoarelor și folosirea unor materiale plastice noi, ce permit înlocuirea metalului la caroserii, reduc continuu consumul de benzină.

Science et Vie nr. 762, 1981.

M.L.

Progrese în granularea îngrășămintelor azotoase

Necesitatea realizării unor îngrășăminte granulate destinate pădurilor, cu granule mari (de 7—11 mm) și fără pulberi, a determinat compania Norsk Hydro să pună la punct un procedeu de granulare a azotatului de amoniu la temperaturi relativ ridicate, într-un granulator cu taler. Procedeul a fost extins și la alte tipuri de îngrășăminte cu azot, stabilindu-se parametrii optimi pentru obținerea de granule de mărimea dorită. În prezent, procedeul Norsk Hydro permite granularea, în aceeași instalație, a ureei, a azotatului de amoniu, a azotatului de calciu și amoniu și a azotatului de calciu.

În granulatorul cu taler, care constituie utilajul-cheie al întregii instalații, se introduce, pe de o parte, materialul solid reciclat rezultat de la ultima sortare, într-un debit controlat, iar pe de altă parte, se introduce prin pulverizare îngrășămîntul în stare topită. Acesta, căzînd în granulator peste pulberile reci introduse de la sortare, se solidifică, formînd particule din ce în ce mai mari, pe măsură ce cantitatea de îngrășămînt topit pulverizat crește. Granulele sferice astfel obținute sînt evacuate din granulator și după ce trec printr-un tambur rotativ, în care are loc un proces de lustruire a acestora, sînt introduse într-un răcitor cu pat fluidizat, în care răcirea are loc cu ajutorul unui curent de aer.

Temperatura la care are loc operația de granulare este controlată și reglată prin debitul de alimentare a pulberilor solide reciclate. Din experiență, s-a constatat că o granulare optimă se obține cînd masa granulelor este cu 5—25°C sub temperatura la care se solidifică îngrășă-

mîntul supus granulării. Pentru realizarea acestei temperaturi, raportul dintre cantitatea reciclată și topitură este de 1:1, în cazul granulării ureei, și de 0,5:1, pentru granularea azotatului de amoniu și a azotatului de calciu și amoniu.

Lustruirea granulelor, realizată într-un tambur rotativ pentru asigurarea sfericității acestora și eliminarea unor eventuale neregularități de pe suprafața lor, poate duce la formarea unor pulberi fine, așa încît curentul de aer introdus în tambur este evacuat în atmosferă numai după ce este trecut în prealabil printr-un scruber. Aerul folosit la răcirea granulelor în răcitorul cu pat fluidizat este purificat cu ajutorul unui ciclon, iar pulberile recuperate sînt recirculate în granulator.

După răcire, granulele sînt trecute printr-o instalație de sortare, din care se separă granulele de mărimea dorită de granulele de dimensiuni mai mari sau mai mici. Cele de dimensiuni mai mari sînt măcinate și supuse unei noi sortări, iar cele de dimensiuni mai mici, precum și pulberile colectate de cicloane sînt reciclate în granulator.

Dacă se urmărește ca granulele să aibă încorporate în masa lor și alte materiale de umplutură, ca, de exemplu, carbonat de calciu sau azotat de calciu și amoniu, acestea sînt introduse împreună cu pulberile recirculate în granulatorul cu taler.

O instalație industrială de tipul descris, echipată cu un singur granulator, are o capacitate de granulare de 600—800t/zi. Procesul de granulare descris, este ușor de condus, temperatura de granulare fiind controlată automat și continuu. Existența cicloanelor și a scruberelor împiedică răspîndirea de pulberi de îngrășăminte în atmosferă. Granulele obținute au o rezistență mecanică superioară celor realizate prin procedeele convenționale, pot fi aplicate în sol cu ajutorul echipamentelor uzuale și formează mai puține pulberi în timpul manipulării, în comparație cu aceleași îngrășăminte granulate prin alte procedee. Instalația descrisă permite granularea îngrășămintelor, în funcție de necesități, într-o gamă largă de dimensiuni, de la mărimi uzuale de 2—4 mm pînă la tipuri forestiere de 7—11 mm.

O problemă ce a fost mult dezbătută la aplicarea acestui procedeu de granulare a fost aceea a introducerii formaldehidei la granularea ureei. Se știe că pentru creșterea rezistențelor mecanice ale granulelor de uree, aceasta se granulează cu adoas de formaldehidă, stratul subțire de rășină ureoformaldehidică format pe suprafața granulei de uree mărind pînă la de trei ori rezistența fizică a acesteia, în raport cu granula de uree obținută prin procedee convenționale. Din probele efectuate la granularea ureei fără adaos de formaldehidă prin procedeul Norsk Hydro s-a constatat că rezistența mecanică a granulelor obținute este dublă în raport cu cea a ureei granulate cu formaldehidă prin procedee convenționale, așa încît în noul procedeu ureea se granulează fără adaos de formaldehidă.

Datorită duratei relativ reduse de ședere a ureei în granulator la temperaturi ridicate, tendința de formare de reacții secundare este foarte mult redusă. Astfel, creșterea conținutului în biuret de la ureea topită introdusă în granulator la granula de uree este sub 0,1%. Conținutul în umiditate al granulei este, de asemenea, redus (între 0,05 și 0,1%).

În prezent, se experimentează cu rezultate bune așa-numitele supergranule de uree, avînd diametrul între 11 și 16 mm și greutatea între 1 și 3 g, care sînt utilizate ca îngrășăminte cu solubilizare lentă și preparate în mod corespunzător.

Costul unei instalații de granulare este estimat la limita bateriei la 5,5 mil. dolari, pentru o capacitate de producție de 750 t/zi îngrășăminte granulate și, respectiv, de 8 mil. dolari, pentru o instalație de 1 200 t/zi granule.

Consumul de energie electrică este estimat la 25—30 kWh/t îngrășăminte granulate, cel de apă de proces este de 0,01 m³/t, iar cel de apă de răcire, de 0,5 m³/t. Instalația de granulare descrisă poate funcționa cu maximum doi operatori pe schimb.

Pe baza procedeului descris, aplicat încă din anul 1971 de către compania Norsk Hydro la obținerea de azotat de amoniu forestier, în acest an în Grecia se vor pune în funcțiune o instalație de granulare cu o capacitate de producție de 600 t/zi azotat de amoniu și 800 t/zi azotat de calciu și amoniu, precum și alte două instalații de cîte 300 t/zi uree, una în Sudan și cealaltă în Madagascar. În Franța, anul viitor se va pune în funcțiune o instalație pentru granularea a 800 t/zi azotat de amoniu, care va înlocui instalația existentă cu turnuri.

Compania Norsk Hydro studiază, în continuare, granularea nitrofosfaților cu ajutorul aceluiași granulator.

Nitrogen 131, 1981 M.L.

Unele aspecte privind problema recuperării sulfului din gazele reziduale

Numărul zăcămintelor de hidrocarburi și de cărbuni ce conțin sulf este în creștere, situație în care aceste materii prime fie că sînt folosite ca resurse energetice, fie în industria chimică, trebuie supuse unor procese de desulfurare. În gazele naturale, sulful se găsește ca impuritate în majoritatea cazurilor sub formă de hidrogen sulfurat, de unde este eliminat în timpul combustiei sub formă de bioxid de sulf. În țițeiuri, sulful se găsește, în general, sub formă de compuși organici, care se transformă prin hidrogenarea catalitică în hidrogen sulfurat, care se separă și se recuperează prin procedeul Claus. Din cărbuni, sulful se elimină, odată cu combustia acestora, sub formă de bioxid de sulf.

Cantități tot mai mari de hidrogen sulfurat devin disponibile din rafinării. Ele trebuie valorificate din două motive:

— protecția mediului înconjurător impune reducerea totală a noxelor de sulf. În R.F. Germania, reglementările în vigoare impun recuperarea a minimum 98% din sulful rezultat din gazele reziduale provenite din instalațiile Claus, iar în Japonia și S.U.A. reglementările impun un grad de recuperare de minimum 99,9%;

— independent de aceste reglementări, trebuie arătat faptul că prețul sulfului a crescut în ultimul an cu minimum 60%, după cum rezultă din tabelul 1, în care prețul este indicat în dolari/t. La sfîrșitul primului semestru al anului 1981, prețul tonei de sulf în S.U.A. fob U.S. Golf a fost de 130—145 $, iar în Canada fob Vancouver, de 130—135 $. Nu se întrevăd tendințe de descreștere a prețului sulfului, sulful nativ fiind un consumator de energie.

Atît necesitatea prevenirii poluării mediului înconjurător, cît și prețul relativ ridicat al tonei de sulf constituie elemente ce pot genera perfecționări în actualele procedee de recuperare a sulfului.

Procedeul Claus, care permite obținerea sulfului elementar prin reacția catalitică dintre hidrogenul sulfurat și bioxidul de sulf, nu asigură un grad de recuperare a sulfului mai mare de 90%, atunci cînd reacția decurge într-o singură treaptă. Dacă procesul decurge în două trepte, gradul de recuperare a sulfului este de 95—96%, iar dacă se desfășoară în trei trepte, de circa 97, 5%. Oricum, gazele reziduale rezultate din instalațiile de recuperare a sulfului prin procedeul Claus conțin încă sulf, care, dacă în trecut se ardea și se răspîndea în atmosferă sub formă de bioxid de sulf, acum trebuie recuperat.

Printre procedeele îmbunătățite de recuperare a sulfului trebuie menționate următoarele:

— procedeul LUCAS, pus la punct de compania vest-germană Lurgi, în care gazele reziduale conținînd hidrogen sulfurat sînt mai întîi arse, pentru trecerea hidrogenului sulfurat, a sulfurii de carbon și a sulfului elementar în bioxid se sulf. După ardere, gazele sînt trecute

Tabelul 1

Țara exportatoare	Sem. I/1980	Sem. I/1981	Condiții de livrare
Canada	105—115	75—85	fob Vancoover
Polonia	120—130	85—90	fob Gdansk
Orientul Mijlociu	140—150	100—120	fob zona Golfului
S.U.A.	120—130	95—100	fob US Golf

printr-un strat de granule de cocs, care asigură o conversie totală a hidrogenului sulfurat la bioxid de sulf, precum şi reducerea trioxidului de sulf, eventual format în timpul arderii în bioxid de sulf, care este separat prin spălarea gazelor într-un turn de absorbţie cu o soluţie apoasă de fosfat disodic, cu formare de sulfit acid de sodiu şi fosfat monosodic. Reacţia, fiind reversibilă, prin încălzirea soluţiei se recuperează bioxidul de sulf, iar soluţia de fosfat disodic se recirculă;

— procedeul UCAP, pus la punct de compania nord-americană Union Carbide, care constă din absorbţia selectivă a bioxidului de sulf din gaze reziduale provenite atît din instalaţii Claus, cît şi din metalurgia neferoasă sau din industria acidului sulfuric. Ca şi în procedeul anterior, reacţia de absorbţie a bioxidului de sulf este reversibilă, solventul folosit fiind o soluţie apoasă conţinînd 80% sulfit de trietanolamină, care în prezenţa bioxidului de sulf în exces trece în bisulfit de trietanolamină. Acest procedeu integrat cu procedeul Claus asigură un grad de recuperare a sulfului foarte ridicat (99,9%);

— procedeul ATS, pus la punct de către compania nord-americană Pritchard, care constă din combustia gazelor reziduale pentru trecerea integrală a sulfului în bioxid de sulf, urmată, după răcirea acestora, cu recuperarea căldurii, de absorbţia lor într-o soluţie diluată de amoniac, cu formare de tiosulfat de amoniu. De fapt, prin absorbţie se formează o soluţie de sulfit şi bisulfit de amoniu, care prin amestecare continuă este saturată cu hidrogen sulfurat, obţinîndu-se o soluţie de tiosulfat de amoniu, care prin concentrare se aduce la o concentraţie de 60%, formă sub care se şi livrează ca îngrăşămînt purtător de sulf (12% N şi 26% S);

— procedeul AVCO-Ebara cu flux de electroni, pus la punct în fază pilot de un grup de firme japoneze şi nord-americane, care constă din eliminarea bioxidului de sulf din gazele reziduale cu ajutorul amoniacului şi al vaporilor de apă, într-un reactor sub flux de electroni. Sub acţiunea fluxului de electroni generat de unităţi mici amplasate pe peretele interior al reactorului, prin care curge curentul de gaze cu bioxid de sulf, amoniacul şi vaporii de apă. Atît bioxidul de sulf, cît şi bioxidul de azot existent în gazele reziduale supuse purificării reacţionează cu amoniacul şi apa, cu formarea de sulfat de amoniu şi de sulfat azotat de amoniu. Ambele produse fiind solide, se separă din gaze cu ajutorul unor filtre electrostatice.

Din experimentările făcute rezultă că gradul de recuperare a sulfului este de minimum 97%, iar dacă intensitatea fluxului de electroni creşte, gradul de recuperare se apropie de 99%.

Autorii procedeului afirmă că acesta implică un consum redus de energie în comparaţie cu alte procedee. Oricum, el trebuie experimentat prin cuplare cu o instalaţie Claus existentă, pentru a i se dovedi eficienţa.

Soluţiile propuse prin cele patru procedee fiind variate, se trage concluzia că necesitatea recuperării sulfului şi, respectiv, a prevenirii poluării atmosferei trebuie să-şi găsească neapărat o rezolvare, procedeele descrise fiind unele dintre căile posibile.

Sulphur 154, 1981. M.L.

Acid boric

În California, o nouă instalaţie de acid boric a societăţii U.S. Borax and Chemicals Corp. a intrat în funcţiune în anul 1981. Această instalaţie funcţionează pe baza unui proces îmbunătăţit şi înlătură problemele de evacuare a reziduurilor. Inovaţia importantă a procesului constă în utilizarea unui reactor continuu cu tambur rotativ. Acesta înlocuieşte rezervorul deschis de tip discontinuu şi permite instalaţiei să folosească ca materie primă borat de sodiu. După o treaptă de mărunţire, minereul este introdus în tamburul rotativ împreună cu acid sulfuric proaspăt şi soluţie-mumă reciclată. Acidul reacţionează cu boratul de sodiu pentru a forma acid boric şi sulfat de sodiu. După îndepărtarea substanţelor insolubile, soluţia este filtrată şi trecută prin două trepte de cristalizare în vid, pentru a se obţine cristale de acid boric.

Chemical Engineering, 88, nr. 11, iun. 1981, p. 17

L.B.

Procedeu de hidrogenare a cărbunelui

Un procedeu nou de hidrogenare a cărbunelui la temperatură înaltă a fost pus la punct de societatea Asachi Chemicals Industry din Osaka-Japonia. S-au obţinut rezultate bune utilizînd cărbune brun, care este lăsat să cadă într-un flux de hidrogen la temperatură înaltă. S-au convertit aproximativ 10—15% din cărbune în etan, 15—20% în metan, 10% în benzen şi 5—10% în ulei uşor. Aproximativ 30—40% din cărbunele rămas s-a convertit într-un cărbune subbituminos, care poate fi utilizat drept combustibil. Încercările se vor face întîi într-o instalaţie cu o capacitate de 0,5 —1 t/zi şi dacă rezultatele vor fi satisfăcătoare, societatea va construi o instalaţie-pilot cu o capacitate de 100—150 t/zi.

European Chemical News, nr. 997, 1981, p. 26.

L.B.

O nouă instalaţie pentru tratarea fumului şi gazului corosive

O instalaţie nouă pentru tratarea fumului şi gazului corosive a fost pusă la punct de Simdean Resin Fabrications Ltd, Scruberul „Multicell" este o instalaţie de contact gaz-lichid, care cuprinde una sau mai multe unităţi, fiecare avînd o structură internă fixă, proiectate pentru a îmbunătăţi contactul dintre cele două faze. Gazul, care intră pe la baza scruberului, este împărţit în nouă canale paralele, fiecare conţinînd trei gîtuiri, şi vine în contact, în contracurent cu soluţia de spălare, care este introdusă pe la partea de sus a instalaţiei. Această instalaţie este fabricată din material plastic armat, ales astfel încît să reziste la anumite condiţii corosive şi la temperaturi înalte. Avantajele acestei instalaţii constă în faptul că poate fi utilizată într-un domeniu larg de gaze şi lichide, straturile interne se autocurăţă şi nu se îmbîcseşte cînd se utilizează materiale vîscoase. Amestecarea celor două faze este aparent foarte profundă şi în consecinţă eficienţa de spălare este mare.

Phosphorus and Potasium, nr. 114, iul. aug. 1981, p. 35.

L.B

Recuperarea uraniului din acid fosforic impur

Pentru recuperarea U_3O_8 fără Fe din H_3PO_4 de cale umedă care conţine 25—40% P_2O_5, 80—250 mg U/l şi 3—10 g Fe/l s-a utilizat o extracţie lichid-lichid în două trepte cu soluţii în petrol lampant a bis (2-etilhexil) fosfatului şi oxidului de trioctilfosfină. Faza organică este tratată cu o soluţie de H_3PO_4 care conţine Fe^{2+} pentru reducerea U(VI) la U(IV) care se reextrage iar soluţia de extracţie regenerată este reciclată. U(IV) din faza apoasă este oxidat la U(VI) şi extras în a doua treaptă cu acelaşi extractant organic. Al doilea extract organic este tratat cu 45% H_2SO_4 pentru îndepărtarea conţinutului de Fe rezidual, este spălat cu H_2O şi extractul din care s-a îndepărtat fierul este tratat cu $(NH_4)_2CO_3$ pentru a precipita uraniul. U—$(NH_4)_2CO_3$ este calcinat pentru a obţine U_3O_8.

Fertilizer Abstracts, nr. 9, sept, 1981, p. 287

L.B.

Desulfurarea gazelor reziduale

Cele mai obişnuite procedee de desulfurare a gazelor reziduale sînt cele care utilizează soluţii de spălare cu oxid de calciu / carbonat de calciu. Prin acest procedeu gazele reziduale care conţin bioxid de sulf sînt tratate direct cu o soluţie sau un nămol apos pe bază de oxid de calciu sau carbonat de calciu, astfel încît sulful din gazele reziduale să reacţioneze cu calciul din soluţia de tratare, pentru a forma un produs rezidual solid, care poate fi uşor îndepărtat. S-au făcut o serie de modificări la procesul de bază, printre care se menţionează adăugarea unor cantităţi mici de substanţe chimice la soluţia de spălare, pentru a se reduce formarea crustelor şi a se îmbunătăţi eficienţa de spălare. Un astfel de aditiv este acidul adipic, care utilizat în două experienţe a reuşit să crească, eficienţa de desulfurare de la 55% la 94% şi, respectiv, de la 70% la 92%. De asemenea, s-a observat o creştere a eficienţei utilizării carbonatului de calciu de la 80% la 90%.

Sulphur, nr. 155, 1981, p. 40

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Cel mai mare zăcămînt de săruri de potasiu a fost recent descoperit la nord de Irkuțk — U.R.S.S. Zăcămîntul se întinde pe o suprafață de 10 000 km² și constă din cîteva straturi cu o grosime de 1,5—5 m. S-a estimat că acesta este de 5 ori mai mare decît zăcămîntul de la Solikamsk din Urali. S-a estimat că pot exista 70 mil. t săruri de potasiu foarte pure, deci care nu mai necesită o purificare preliminară.

Phosphorus and Potasium, nr. 113, mai/iun. 1981, p. 14. L.B.

★

În Senegal a început construcția unui complex de îngrășăminte fosfatice, care va intra în funcțiune în anul 1984. Complexul va conține instalații de acid sulfuric, cu o capacitate de 560 000 t/an, și de acid fosforic, cu o capacitate de 200 000 t/an, care vor fi situate în apropiere de mina de rocă fosfatică de la Taiba. O altă instalație va fi situată la M'Bao și va produce 45 000 t/an superfosfat triplu și 165 000 t/an fosfat diamoniacal.

Phosphorus and Potasium nr. 113, mai/iun. 1981, p. 13. L.B.

★

Societatea Triomp Fertilizer Investments Ltd. a anunțat extinderea complexului de la Richard Bay. Complexul conține instalații pentru fabricarea acidului sulfuric și a acidului fosforic și în viitor va fabrica și produse de calitate superioară cum sînt fosfatul diamoniacal și amestecuri similare care vor reduce dependența societății de exportul de acid fosforic.

Phosphorus and Potasium, nr. 113, mai/iun. 1981, p. 14. L.B.

Societatea Coppée-Rust va construi pentru societatea Philphos din Filipine un complex de îngrășăminte care va fi format din două instalații de acid fosforic, cu o capacitate de 600 t/zi P_2O_5, două instalații de îngrășăminte complexe (fosfat monoamoniacal, diamoniacal și NPK) cu o capacitate de 1 500 t/zi și o instalație de acid sulfuric, cu o capacitate de 550 t/an. Pentru reacția și filtrarea acidului fosforic se va utiliza procedeul Prayon în timp ce pentru concentrare se va folosi tehnologia Struthers Vells.

Phosphorus and Potasium, nr. 113, mai-iun. 1981, p. 14 L.B.

★

Instalația nouă de acid fosforic a societății CSPP and Farmers'Ltd. din Kwinana-Australia a intrat în funcțiune și lucrează inițial la jumătate din capacitatea prevăzută. Întreaga capacitate productivă a instalației este de 500 t/zi P_2O_5. Se va utiliza procedeul Fisons și se va obține direct un acid concentrat fără a folosi evaporatoare, ceea ce duce la o reducere importantă a consumului de energie. În afară de această nouă instalație de acid fosforic, societatea mai are instalații pentru producerea acidului sulfuric, acidului azotic, fosfatului monoamoniacal, îngrășămintelor complexe, superfosfatului simplu și triplu, precum și încă o instalație de acid sulfuric.

Phosphorus and Potasium,nr. 113, mai-iun. 1981, p. 14. L.B.

În Florida, instalațiile de DAP ale societății Gardinier Tampa, care au o capacitate de 800 000 t/an, sînt prevăzute să se extindă. De asemenea, se va construi o instalație de acid fosforic a cărei producție va fi de 440 000 t/an P_2O_5 și care va înlocui instalația existentă de 212 000 t/an în funcțiune din anul 1961. Ținînd seama și de instalația existentă de 272 000 t/an P_2O_5, societatea va avea o capacitate de producere a acidului fosforic de 700 000 t/an P_2O_5.

Fertilizer International, nr. 147, sept. 1981, p. 30. L.B.

★

Societatea Imperial Chemical Industrie Ltd. (ICI) din Anglia va construi un complex de îngrășăminte la Panki, în apropierea de Kanpur — India. Complexul va include instalații de producere a amoniacului cu o capacitate de 150 000 t/an, și a ureei cu o capacitate de 225 000 t/an. Datorită acestor instalații, se va reduce considerabil necesarul de import de uree al Indiei.

Fertilizer International, nr. 147, sept. 1981, p. 33. L.B.

★

Societatea Uhde din R.F. Germania a încheiat un contract cu Petrochemical Industries Corporation din Burma pentru construirea unei instalații de amoniac și uree care va fi situată la Kyauzua și va utiliza gazul natural care se găsește în regiune. Întreaga producție de amoniac va fi prelucrată în uree utilizîndu-se procedeul Stamcarbon. Capacitatea instalației de uree va fi de 200 000 t/an.

European Chemical News, nr. 998, 1981, p. 36. L.B.

★

În R.F.S. Jugoslavia, la Pancevo, se va construi o nouă instalație de uree, cu o capacitate de 1 100 t/zi, care va utiliza procedeul de stripare cu CO_2 „Stamicarbon". Această instalație va intra în funcțiune în anul 1984 și va necesita 600 t amoniac/zi, restul amoniacului de la instalația existentă de 300 000 t/an fiind utilizat în uzinele de fabricare a NPK, cu o capacitate de 1 200 t/zi, și a nitrocalcarului care conține 27% N, cu o capacitate de 1 400 t/zi. Producerea nitrocalcarului se bazează pe carbonat de calciu umed și 95% azotat de amoniu.

European Chemical News, nr. 998, sept. 1981, p. 38. L,B.

★

Societățile Borg-Warner Chemicals și Mitsubishi Gas Chemicals Company, vor construi la Yokkaichi-Japonia o instalație de rășini pe bază de eter polipropilenic, care va avea o capacitate de 10 000 t/an. Instalația va fi total integrată monomer/polimer, se va baza pe o tehnologie a lui Mitsubishi Gas Chemical și va intra în funcțiunile la sfîrșitul anuuil 1982. Materialele termoplastice obținute vor fi utilizate în industria de automobile, în industria electronică etc.

European Chemical News, nr. 997, 1981, p. 36. L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

În primul trimestru al anului 1981, industria chimică sovietică s-a dezvoltat într-un ritm susținut. Astfel, în comparație cu aceeași perioadă a anului 1980, producția de îngrășăminte a crescut cu 5%, atingînd 6,7 mil. t elemente nutritive, cea de acid sulfuric a crescut cu 3%, atîngînd 6,10 mil. t., iar cea de sodă caustică a crescut cu 1%, atingînd 710 000 t. Producția de țiței a Uniunii Sovietice a atins, în primul trimestru al anului 1981, 150 mil, t, reprezentînd o creștere de 1% față de aceeași perioadă a anului 1980, iar cea de gaze naturale, 117 mrd. m^3 marcînd o creștere de 7%.

În comparație cu primul trimestru al anului 1980, în primul trimestru al anului 1981, producția de antidăunători a crescut cu 6%, atingînd 130 000 t, cea de materiale plastice și rășini sintetice a crescut cu 11%, atingînd 1 015 000 t, iar cea de fire și fibre chimice a rămas constantă la 309 000 t.

Dezvoltarea producției de produse chimice în Uniunea Sovietică a dus și la creșterea volumului de export. În tabelul 1 se indică, în mii ruble, volumul exportului și importului de produse chimice al Uniunii Sovietice în anii 1978 și 1979.

Este de subliniat faptul că în anul 1980 exportul de amoniac al Uniunii Sovietice a atins 2,3 mil. t., iar în anul 1985, acest export se prevede a crește la 3,5 mil. t., din care peste 50% vor fi transportate pe apă.

În cadrul Combinatului chimic Zorka din R.S.F. Iugoslavia s-a inițiat o nouă dezvoltare, ce constă, în principal, în construirea la Sabac a unei instalații de amoniac de 247 000 t/an N și a unei instalații de uree de 138 000 t/an N.

Valoarea totală a investiției este apreciată la 235 mil. dolari, din care 60 mil. dolari reprezintă participarea unui grup de firme franceze și italiene. Pentru instalația de amoniac se va folosi procedeul Haldor-Topsoe, iar pentru cea de uree, procedeul Snamprogetti. Cele două instalații vor fi puse în funcțiune pînă în anul 1984. Din cele 247 000 t/an N 144 000 t N vor fi utilizate pentru fabricarea ureei, 25 000 t N vor fi destinate unei noi instalații de caprolactamă, iar restul de azot va vor fi destinate fabricării de îngrășăminte complexe, într-o instalație existentă.

Din producția de uree de 138 000 t N/an se estimează că numai 92 000 t N/an vor fi consumate în Iugoslavia, restul de 46000 t N/an urmînd a fi destinate exportului.

Tabelul 1

	1978	1979
EXPORT TOTAL	390 695	578 710
din care:		
— în Cehoslovacia	43 304	53 388
— în Bulgaria	31 968	36 069
— în Polonia	21 126	25 148
— în Ungaria	47 168	50 039
— în Iugoslavia	16 702	20 272
— în Cuba	12 825	17 862
— în Mongolia	2 234	2 458
— în China	2 271	1 449
— în Vietnam	1 254	1 252
— în R.P.D. Coreeană	505	655
EXPORT DE PRODUSE		
— Sodă calcinată	3 890	6 062
— Săruri anorganice	50 604	53 640
— Materiale plastice	81 175	107 068
— Rășini sintetice (t)	132 234	150 357
— Metanol (t)	257 518	258 231
— Negru de fum, (t)	94 252	102 286
— Săruri de potasiu (t)	5 771 093	4 773 334
— Îngrășăminte azotoase (t)	2 336 492	2 320 626
— Uree granulată (t)	1 035 344	1 141 804
IMPORTURI DE PRODUSE		
— Sodă caustică	12 058	18 288
— Sodă calcinată	41 483	42 775
— Materiale plastice	261 776	3 34 235
— Coloranți organici, (t)	16 404	19 401
— Lacuri și vopsele	187 309	215 183
— Pesticide (t)	55 279	62 964

Chem, Teh. 6, 1981

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Măsurarea echilibrelor ion-moleculare cu spectrometrul de masă la presiuni ridicate. Sînt descrise două încercări efectuate pentru îmbunătățirea instrumentației și a metodologiei de măsură a echilibrelor ion-moleculare. Astfel a fost studiată disocierea ionilor AB^+ în sistemul de analiză a unui spectrometru de masă. Pentru măsurarea constantei de echilibru de asociere $A^+ + B = AB^+$ au fost necesare probe de A^+ și de AB^+. Ionii AB^+, obținuți dintr-o sursă de ioni la presiune ridicată, aveau o distribuție normală a energiei termice, iar o fracție din acești ioni aveau o energie internă superioară energiei de disociere $AB^+ = A^+ + B$. Această fracție poate să se disocieze înainte de a fi detectată. A fost efectuată o analiză teoretică a ionului $K^+(H_2O)_n$ care se bazează pe frecvențele de vibrație și pe geometria calculată a acestui ion.

SUNNER, J., MAGNERA, T. F. și KEBARLE, P., Can. J. Chem., 59, nr. 12, 15 iunie 1981, p. 1787—1796.

I.B.

Entropia de exces interfacială și structurile solvenților. Au fost analizate în amănunțime relațiile termodinamice care descriu influența temperaturii asupra proprietăților interfețelor electrizate. În acest mod a fost descrisă entropia de exces a sistemelor multicomponente și s-a demonstrat influența unei specii organice adsorbite asupra entropiei de exces reziduale, constatîndu-se că aceasta poate fi determinată direct experimental. Au fost interpretate valorile entropiei reziduale obținute în prezență de tiouree, în funcție de excesul de tiouree din suprafață și de orientarea solventului. Orientarea preferențială a apei depinde de sarcină și este afectată considerabil de polarizabilitatea moleculară a apei.

HILLS, G. și SILVA, F., Can. J. Chem., 59, nr. 13, 1 iul. 1981, p. 1835—1843.

I.B.

Proprietățile termodinamice ale amestecurilor binare și ternare cu sulfolan. 8. Funcțiile termodinamice ale sistemelor sulfolan-ciclohexan-benzen/toluen. Entalpiile molare ale sistemelor ternare sulfolan-ciclohexan-benzen/toluen au fost determinate experimental cu ajutorul unui microcalorimetru în flux la temperatura de 303,15K. Energiile de exces Gibbs pentru diferite temperaturi au fost calculate cu ecuațiile Wohl și NRTL și pe această bază au fost determinate entalpiile și entropiile de exces ale sistemelor studiate. Valorile obținute au fost comparate cu rezultatele experimentale, constatîndu-se o bună concordanță.

KARVO, M., Finn. Chem. Lett., nr. 1—2, 1981, p. 7—10.

I.B.

Proprietățile termodinamice ale sistemelor binare și ternare. Presiunea de vapori și căldura de amestecare a sistemelor dimetil-sulfoxid-trietilamină-mezitilen. Presiunea de vapori totală a amestecurilor de dimetilsulfoxid cu trietilamină și mezitilen a fost măsurată la temperaturi diferite, cuprinse între 293,15 și 333,15K, în domeniul de miscibilitate totală, conform unei metode statice. Căldurile de amestecare au fost determinate la 303,15K cu ajutorul unui microcalorimetru în flux. Pentru calculul echilibrului lichid-vapori a sistemului ternar, coeficienții de activitate ai fazei lichide au fost exprimați cu relațiile van Laar, NRTL și Wilson. Rezultatele obținute cu aceste relații pentru domeniul de miscibilitate parțială au fost în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

KOKKONEN, P., Finn. Chem. Lett., nr. 1—2, 1981, p. 1—6.

I.B.

Puncte de echivalență la titrările acizi-baze. La titrările de acizi-baze, valoarea *p*H-lui în punctul de echivalență (*p*T) se modifică în funcție de tăria și concentrația, dar și de valența acidului respectiv bazei titrate. Cu ajutorul unor ecuații complicate de grade superioare, se pot calcula valorile de *p*T. Pe baza unor exemple de acizi monovalenți și de trei acizi bivalenți tipici, cît și pentru cazul acidului fosforic se arată care sînt domeniile de concentrație, în care aproximații cvadratice ușor rezolvabile pot fi de asemenea valabile. Reprezentarea grafică a soluțiilor corecte și aproximate permite pentru un sistem dat alegerea rapidă a unei formule corespunzătoare.

HENRION, G., SCHMIDT, R. și HEININGER, P., Z. Chem., 21, nr. 10, oct. 1981, p. 350—353.

A.W.

Descompunerea fotochimică în fază gazoasă a l-brompropanului. Reacția de descompunere fotochimică în fază gazoasă a l-brompropanului a fost studiată în intervalul de temperatură 374—483K și la presiuni de 10—95 kPa, stabilindu-se următoarea relație cinetică:

$$-d\,[C_3H_7Br]/dt = k\,[C_3H_7Br]^{3/2}\,[HBr]^{1/2}\,[C_3H_6]^{-1/2}\,I_0^{1/2},$$

în care I_0 este intensitatea luminii incidente. Etapa principală de propagare a reacției decurge prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu unul de brom, formîndu-se în acest fel două produse principale: propena și acidul bromhidric. Etapa de întrerupere a reacției este explicată prin intermediul radicalilor alilici. A fost determinată energia de activare globală a procesului (33,8 kJ/mol) și pe această bază au fost calculați parametrii Arrhenius ai etapei de propagare.

BAYLISS, S. G., FAILES, R. L. și SHAPIRO, J. S., Can. J. Chem., 59, nr. 12, 15 iun. 1981, p. 1827—1833.

I.B.

Cinetica hidrolizei amestecurilor de esteri catalizată de rășini. Cinetica hidrolizei unor amestecuri binare de esteri a fost studiată în prezența unei rășini Wofatit KPG. În cazul amestecului de acetat de etil cu poliacetat de vinil s-a constatat că reacția este de ordinul întîi în raport cu acetatul de etil. Influența ramificării catenei asupra reacției de hidroliză a fost pusă în evidență prin hidroliza unui amestec de acetat de *n*-butil cu acetat de izobutil, reacția fiind de ordinul zero în raport cu ambii esteri. Pentru amestecul de acetat de *n*-propil cu acetat de *n*-butil s-a constatat că valorile vitezei reacției de hidroliză sînt aproape egale, reacția fiind de ordinul zero în raport cu esterul a cărui hidroliză determină viteza globală a procesului.

ZAKI, A. B. și EL-SHEIKH, Y. M., J. Indian Chem. Soc., 58, mart. 1981, p. 247—251.

I.B.

Cinetica proceselor de electrod în prezența unui strat discret de substanță organică adsorbită. Este discutată problema trecerii de la descrierea unui act elementar al unui proces electro-chimic, care se produce în prezența unor specii inactive din punct de vedere electrochimic, adsorbite specific, la descrierea unei reacții heterogene, a cărei viteză a fost măsurată experimental. A fost analizată cinetica procesului de electrod în cazul particular al unei reacții ireversibile de transfer de electroni desfășurate la nivelul metal-soluție, în prezența unui strat de molecule polare adsorbite specific. Au fost comparate rezultatele teoretice cu cele experimentale privind influența substanțelor organice adsorbite asupra vitezei de reacție electrochimice.

KRILOV, V. S. și FISHTIK I,. F., Can. J. Chem., 59, nr. 13, 1 iul. 1981 p. 2 026—2 030.

I.B.

Cinetica oxidării cu acid cromic a serinei, metioninei și a cisteinei. Oxidarea acestor compuși a fost efectuată cu acid cromic în mediu de acid percloric, obținîndu-se pentru viteza de reacție expresia: $-d\,[CrO_3]/dt = k\,[\text{acid cromic}]\,[\text{substrat}]\,[H^+]$. Prin adăugare de săruri ($MnCl_2$, $MnSO_4$, $CoCl_2$, $ZnSO_4$) viteza de reacție scade, cu excepția $CoCl_2$ care accelerează reacția de oxidare, ceea ce se datorește naturii electriofile a acestei săruri. Au fost calculați parametrii de activare a fiecărei reacții și au fost propuse mecanisme de reacție și expresii ale vitezei de reacție, care concordă foarte bine cu rezultatele experimentale. De ase-

menea s-a constatat că aceste reacţii de oxidare nu sînt afectate de piridină.

GOSWAMI, K. B., CHANDRA, G. şi SRIVASTAVA, S. N., J. Indian Chem. Soc., **58**, nr. 3, mart. 1981, p. 252—258. I.B.

Studiul activităţii catalitice şi a conductibilităţii electrice a sistemelor oxidice Ni-Co-Fe-O. S-au cercetat sistemele ternare complexe de catalizatori oxidici din sistemul Ni-Co-Fe-O. Mostrele de catalizatori s-au preparat prin coprecipitarea hidroxizilor elementelor corespunzătoare, din soluţii de azotaţi ale sărurilor acestora, cu o soluţie 10% NH_4CH. Precipitatele s-au uscat la 383K şi s-au calcinat în intervalul 473—1273K, timp de 6 ore. S-a stabilit că probele cu activitatea catalitică maximă în reacţia de descompunere a apei oxigenate sînt semiconductoare, avînd o conductibilitate de tipul prin goluri. Sistemul cel mai activ din punct de vedere catalitic, corespunzător compoziţiei chimice $NiCo_{1,1}Fe_{0,9}O$, a fost obţinut prin calcinare la 673K.

MAKORDEI, F. V., MARKINA, E. L. şi HUTORNOI, A. M. Izv. Vissih Ucebn, Zavad., Him. i Him. Tehnol, **24**, nr. 8, aug. 1981. p. 987—989.

G.G.

Studiul cu spectrometrul de masă al rolului radicalilor liberi în reacţiile catalitice. Prin interacţiunea reactanţilor cu suprafeţele catalitice la presiuni scăzute se formează radicali liberi, care pot fi evidenţiaţi prin spectrometrie de masă. Aceiaşi radicali au fost preparaţi şi prin piroliză la presiuni scăzute şi s-a studiat reactivitatea lor cu catalizatorul în scopul determinării rolului lor pe suprafaţa catalitică. De asemenea au fost studiate reacţiile acestor radicali cu alţi compuşi din faza gazoasă pentru evaluarea desfăşurării reacţiei şi pentru a stabili dacă radicalii observaţi sînt produse secundare sau sînt intermediari cu rol important pentru formarea produselor de reacţie finale. Pentru aceasta a fost urmărită descompunerea 1,5-hexadienei, formarea radicalilor alilici şi reacţiile acestora cu un catalizator de oxid de molibden.

DOLEJSEK, Z. şi NOVAKOVA, J., Can. J. Chem., **59**, nr. 12, 15 iun. 1981, p. 1824—1826.

I.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea continuă a hidrogenului sulfurat în gazele de la piroliză. Determinarea continuă a H_2S din gazele de la piroliză se bazează pe reacţia rapidă dintre H_2S şi KIO_2 în mediu slab alcalin. Ionii de iod puşi în libertate se dozează folosind un electrod selectiv pentru iod, sensibil în domeniul concentraţiilor de iod de 10^{-1}—10^{-6} M. Potenţialul electrodului, care variază liniar în funcţie de cantitatea de H_2S consumat în reacţie, este înregistrat automat de un voltmetru digital cu înregistrare grafică. Se dă schema de principiu a analizorului automat.

STRAKA, P. şi BUCHTELE, J., Chem. Prům. **31**, nr. 9, sept. 1981, p. 474—477.

G.G.

Determinări titrimetrice cu triclorură de iod în mediu de acid hidrocloric. Triclorura de iod este unul dintre compuşii interhalogenici cu stabilitate foarte mare folosiţi pentru titrări redox în mediu apos şi neapos. Sînt prezentate rezultatele obţinute prin titrare potenţiometrică şi prin titrare vizuală a compuşilor cu As (III) Sb (III) şi Tl (I), a acidului ascorbic, a hidrochinonei, hidrazinei, semicarbazidei, a tiocianatului şi a altor compuşi. De asemenea au fost efectuate dozări ale unor compuşi rezistenţi la oxidare şi a căror titrare directă este imposibilă, cum ar fi: tiosulfatul, tioacetamida, ditiocarbamatul şi complecşii săi cu Cu(II) şi Zn (II), sulfuri de Cu(II), Zn (II) şi Cd(II), tiosemicarbazida şi complecşii ei cu Zn(II), Cd(II) şi Hg(II), precum şi alţi compuşi.

RADHAMMA, M. P. şi INDRASENAN, P., J. Indian Chem. Soc., **58**, nr. 3, mart. 1981, p. 239—240.

I.B.

Determinarea spectrofotometrică a fierului (III) cu acidul N, N' — bis(2-hidroxibenzil) etilendiamino-N,N'- diacetic. Reactivul acidul N, N'-bis (2-hidroxibenzil) etilendiamino-N,N'-diacetic (hbed) dă cu fierul (III) o coloraţie roşie datorită formării unui complex foarte stabil, a cărei constantă de stabilitate este de circa 10^{40}, fiind cea mai mare dintre constantele complecşilor de fier (III). Ea este şi foarte mare în comparaţie cu constantele altor complecşi de metal-hbed. Absorbanţa soluţiei roşii a complexului este maximă la 458 nm, menţinîndu-se constantă peste domeniul de valori de *p*H de 2,5—13,2, chiar timp de 72 de ore, şi nefiind afectată de temperatura de măsurare (10—35°C). Pentru dezvoltarea culorii ne este necesar un exces de reactiv. Curba de calibrare în condiţiile indicate este liniară la concentraţii peste $1{,}6.10^{-4}$ m (9 μg. cm^{-3}) de fier (III). Coeficientul de absorbţie molară a complexului Fe (III)-hbed este $9{,}35.10^3$ $l.mol^{-1}$, cm^{-1}, iar sensitivitatea Sandell pentru absorbanţă este $1{,}41.10^{-2}$ μg cm^{-2}. Devierea relativă standard pentru absorbanţă este 0,29% pentru $6{,}3.10^{-5}$ m (3,5 μg. cm^{-3}) de fier (III). Studii de raporturi molare au arătat că compoziţia complexului dintre Fe (III) şi hbed este 1:1. A fost urmărită interferenţa a 32 de ioni străini, din care a rezultat că numai un mare exces de ioni străini interferează, probabil din cauza absorbţiei luminii de către aquaioni coloraţi de metale, de unde apariţia unor erori pozitive. Întrucît hbed reacţionează şi cu fierul (II), complexul Fe (II)-hbed oxidîndu-se instantaneu la complexul Fe (III)-hbed, metoda poate fi aplicată la determinarea conţinutului total de fier, adică Fe(III)+ Fe(II). Se descrie aplicarea metodei la determinarea fierului în aliaje de aluminiu.

KATSUYAMA, T. şi KUMAI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, nr. 5, mai 1981, p. 1544—1547.

E.B.

Determinarea gravimetrică a paladiului şi a platinei, cu 2, 4, 6-tribromfenol. S-a pus la punct o nouă metodă de dozare cantitativă pentru Pt şi Pd, prin complexare din soluţii alcaline a compuşilor amoniacali, metalici, cu 2,4,6-tribromfenol. În soluţie se formează precipitate cristaline, albe, avînd formula: $[Me(NH_3)]_4 \cdot [OC_6H_2Br_3]_2$. Precipitarea decurge cantitativ şi cîntărirea se face pe precipitate uscate, nefiind necesară calcinarea. Eroarea relativă a metodei este de 0,01—0,06%.

VOLKOV, V. E., VOLKOVA, G. V. şi ROGULEVA, V. G., J. Analit. Him., **36**, nr. 9, sept. 1981, p. 1853—1854.

G.G.

Separarea zirconiului de hafniu prin cromatografiere pe hîrtie selectivă. S-a pus la punct o nouă metodă rapidă de separare a zirconiului de hafniu, prin cromatografie pe hîrtie selectivă. S-a lucrat în sistemul CCl_4-tributilfosfat (1:9), folosind drept agent de salifiere KCl, în mediu de 5M HNO_3, la temperatură optimă de 28—30°C. Metoda cromatografică propusă este rapidă şi suficient de precisă.

LEBEDEVA, G. G. şi VIKTOROVA, M. E., J. Analit. Him., **36**, nr. 9, sept. 1981, p. 1751—1754.

G.G.

Determinarea chimică şi microbiologică a cefalexinei şi a flucioxacilinei de sodiu în asociaţie, după separarea lor prin HPLC. Se descrie o metodă pentru determinarea simultană a cefalexinei şi a flucioxacilinei după separarea prin HPLC (cromatografie lichidă de înaltă presiune) cu fază inversă. Determinarea este efectuată, prin măsurători directe în U. V. sau prin titrările microbiologice ale eluatelor colectate de pe coloană. Valorile obţinute pe probe degradate artificial, prin măsurători în U.V. sînt comparabile cu cele rezultate din determinarea actvităţii microbiologice, confirmînd astfel caracterul specific al metodei cu HPLC. Condiţiile de lucru valorifică în mod corespunzător eficienţa coloanei de HPLC.

BRUNETTA, A., MOSCONI, L., PONGILUPPI, S., SCAGNOLARI, U. şi ZAMBONIN, G., Boll. Chim. Farm., **120**, nr. 6, iun. 1981, p. 335—342

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Procesul reacţiei dintre oxidul de zinc şi dioxidul de sulf în prezenţă de carbon. Procesul chimic de sinteza unor sulfuri de metale din oxizi utilizînd dioxidul de sulf (SO_2) ca agent de sulfurare nu este interesant numai din punctul de vedere al sintezei ci este important şi pentru utilizarea dioxidului de sulf. În lucrarea prezentă a fost examinată reacţia dintre ZnO şi SO_2 în prezenţă de carbon, la diferite temperaturi. S-a constatat că la peste 600°C se formează ZnS şi că la 800°C nu mai este prezent ZnO nereacţionat. În afara zonei de reacţie se obţine sulf în tot domeniul de temperatură, cantitatea de sulf crescînd sensibil peste 750°C. Sulfura de zinc rezultată a fost un amestec de α-ZnS (forma hexagonală de temperatură înaltă) şi β-ZnS (forma cubică, de temperatură joasă). Analiza chimică a probei luate la 800°C arată că raportul atomic dintre zinc şi sulf este $1,0_0$, ceea ce confirmă că tot ZnO folosit a fost trecut în ZnS. Cercetîndu-se reacţia dintre ZnO şi carbon la diferite temperaturi s-a constatat că la circa 600°C are loc o slabă reducere a ZnO de către carbon, în condiţiile experimentării. Cercetîndu-se de asemenea reacţia dintre ZnO şi sulf, în curent de SO_2, s-a constatat din rezultatele obţinute că reacţia se produce între ZnO şi sulf la peste circa 600°C, ZnO format fiind un amestec al celor două forme obţinute din reacţia dintre ZnO şi SO_2 în prezenţă de carbon. Încălzindu-se zinc în curent de SO_2 conţinînd sulf gazos, are loc o reacţie la peste circa 400°C cu formare de β-ZnS. Din rezultatele obţinute se conclude că procesul reacţiei dintre ZnO şi SO_2 în prezenţă de carbon este următorul: încălzind un amestec de ZnO şi carbon într-un curent de SO_2 are loc mai întîi o reacţie dintre carbon şi SO_2 cu formare de sulf. Peste circa 600°C se produce reacţia dintre sulf şi ZnO cu formare de ZnS. Concomitent cu aceste reacţii, se produce reducerea, în mică măsură, a ZnO de către carbon, cu formare de zinc, care reacţionează apoi cu sulf formînd ZnS.

YAJIMA, A., MATSUZAKI, R. şi SAEKI, Y., Bull. Chem. Soc. Japon., 54, nr. 6, iun. 1981, p. 1708—1710.

E.B.

Determinarea vitezelor de difuziune printr-o răşină schimbătoare de cationi oleofilă în mediu apos. Vitezele de difuziune ale cationilor de Na şi de K printr-o răşină oleofilă au fost evaluate cu ajutorul unei metode cu trasori în mediu neapos. Parametrii studiaţi au fost concentraţia electrolitului, temperatura şi diametrul particulelor de răşină, constatîndu-se că etapa determinantă a vitezei globale este difuziunea cationilor prin porii particulelor de răşină. Coeficientul de difuziune a ionului de sodiu prin răşină este apropiat de valoarea difuziunii libere a sodiului în solventul corespunzător folosit experimental.

EMARA, M. M. şi EL-SABBAH, M., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 7, iulie 1981, p. 679—681.

I.B.

Extracţia cuprului cu oxibenzofenoxime. Valorificarea minereurilor sărace de cupru, precum şi a minereurilor oxidice, greu de îmbogăţit prin procedee uzuale, impune aplicarea unor noi tehnologii hidrometalurgice de extragere a cuprului. S-a cercetat în fază laborator şi semiindustrială procesul de extragere a cuprului din soluţii avînd un conţinut de cupru pînă la 6 g/l cu oxibenzofenoxime sub formă de soluţie 10% în petrol. S-a stabilit că din soluţii industriale, în care Cu se găseşte alături de Fe şi Zn, extracţia se efectuează cu randamente de peste 98%.

TRAVKIN, V. F., IAKŞIN, V. V. HUGAEV, V. I. ş.a. J. Pricl. Him. 54, nr. 8, aug. 1981, p. 1740—1744.

G.G.

Despre influenţarea separării adsorbtive N_2/O_2 pe site moleculare zeolitice — Prepararea sitelor moleculare selective pentru oxigen. Modificările structurale determinînd o selectivitate pentru oxigen la sitele moleculare zeolitice sînt de o natură cu totul specifică, dat fiind că, în general, procesele care induc defecte ale reţelei (activare mecanică, tratare cu acizi, iradiere, răcire rapidă, condiţii de sinteză extreme) duc exclusiv la o diminuare egală a capacităţilor de adsorbţie pentru N_2 şi O_2. De asemenea efectele structurale menţionate sînt limitate la zeolitul NaA; la mordenit de exemplu cu un sistem de pori tot relativ înguşti, nu se poate realiza o împiedicare a difuziunii azotului condiţionată de structură. Noile posibilităţi arătate de autori ale unei modificări condiţionate de structură a comportării la separarea gazelor pe zeolitul de tip A, fără participarea moleculelor volatile permite realizarea unor cicluri de separare frecvent repetabile, alături de un randament spaţiu—timp favorabil şi o selectivitate ridicată.

WOLF, F. şi HENTSCHEL, W., Z. Chem., 21, nr. 9, sept. 1981, p. 320—325.

A.W.

SUBSTANŢE PURE

Sistemul Cd-Sb-Ge. Studiul sistemului terner Cd-Sb-Ge prezintă atît un interes teoretic, cît şi un interes practic, deoarece sistemul este caracterizat prin prezenţa semiconductorului elementar clasic — germaniul, precum şi prin cea a compusului binar cu proprietăţi de semiconductor — CdSb. Cercetarea sistemului s-a efectuat prin metodele termodiferenţiale şi de analiză microstructurală. S-a stabilit că secţiunea cvazibinară Cd-Sb-Ge împarte sistemul ternar în două sisteme ternare eutectice simple: CdSb-Ge-Sb şi CdSb-Ge-Cd. O mare parte a diagramei este ocupată de cîmpul de cristalizare al germaniului elementar.

BELOŢKI, D. P., KOŢIUMAHA, M. P., MAHOVA, M. K., LESINA, N. V şi DUNCICI, M. S., Izv. Akad. S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 9, sept 1981, p. 1554—1557.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza şi caracteriasticile unor noi compuşi tensio-activi neionici pe baza oxizilor de α-butilenă şi etilenă. S-a efectuat sinteza unei serii de noi compuşi neionici cu acţiune superficial activă, folosind drept materii prime oxidul de α-butilenă şi etilenă. Se dă schema aparaturii de laborator folosite pentru efectuarea sintezei la presiune atmosferică, cu catalizator NaOH. S-au obţinut compuşi cu mase moleculare medii de 700—5300, avînd un conţinut de grupe oligooxietilenice variabil, cuprins între 26 şi 80%. Au fost determinate caracteristicile fizico-chimice ale compuşilor sintetizaţi.

PAZDZIOCH, W., MYSZKOWSKI, J., SZAFRANIAK, K. şi GOC, W., Przem. Chem. 60, nr. 7—8, iul-aug. 1981, p. 402—405.

G.G.

Ionizarea nitrometanului într-un detector cu flacără de ionizare. S-a constatat că spectrele de masă ale probelor de gaze nearse într-un detector cu flacără de ionizare, la care s-a adăugat nitrometan, se datoresc în principal reacţiilor de transfer de protoni de la NH_4^+ şi H_3O^+. Aceşti ioni se formează în zona de reacţie din ionul primar HCO^+ şi sînt vehiculaţi de gazele nearse prin sistemul de luat probe. Ionii detectaţi pot fi atribuiţi pirolizei (CH_3NO^+ şi NO^+) sau produselor de hidrogenare ($CH_2NH_2^+$ şi $CH_3NH_2^+$) al nitrometanului. Cantităţile reduse de NO^+ care se formează se datoresc fie ionizării primare a atomilor de azot excitaţi sau a moleculelor din zona de reacţie, fie reacţiei ionului H_3O^+ cu NHO_2 produs prin piroliza nitrometanului.

McALLISTER, T., NICHOLSON, A. J. C. şi SCOTT, J. D., Can. J. Chem., 59, nr. 12, 15 iunie 1981, p. 1819—1823.

I.B.

Studiul experimental al reactivităţii anionului hidroxid în fază gazoasă la temperatura camerei şi perturbarea acesteia prin hidratare. Au fost determinate constantele de viteză şi au fost identificate produsele de reacţie în fază gazoasă la 298 $\pm$2K ai ionului OH^- cu CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3OCH_3, CH_2O, CH_3CHO, CH_3OCH_3, CH_2CO, $HCOOH$, CH_3COOH, CH_2CCH_2, CH_3CCH şi $C_6H_5CH_3$. Principalele modalităţi de reacţie erau transferul de proton şi solvatarea ionului OH^-. S-a observat că hidratarea cu o

moleculă de apă provoacă fie încetarea reacţiei, fie o micşorare redusă a vitezei cu formarea de produse, care sînt analogii hidrataţi ai reacţiei de referinţă. Reacţia dointre OH^- şi H_2O şi CH_3CCH prezintă intermediari insuficient studiaţi.

TANNER, S. D., MACKAY, G. I. şi BOHME, D. K., Can. J. Chem., 59, nr. 11, 1 iun. 1981, p. 1615—1621.

I.B.

Stabilitatea şi reactivitatea cationilor benzil şi tropil în fază gazoasă. Măsurarea echilibrului reacţiei *terţ* $C_4H_9^+ + BzCl = terţ\ C_4H_9Cl + C_7H_7^+$ a permis determinarea valorii constantei de echilibru a reacţiei, constatîndu-se o bună concordanţă cu lucrările anterioare efectuate de Abboud şi colab. Au fost efectuate experimentări pentru confirmarea faptului că ionul $C_7H_7^+$ obţinut în această reacţie este un ion benzil şi nu tropil. A fost obţinut un cation $C_7H_7^+$ prin extragerea unui ion hidrură din 1,3,5-cicloheptatrienă şi s-a constatat că acest cation se comportă diferit decît cel obţinut prin extragerea unui ion de clor din clorura de benzil sau prin extragerea unui ion hidrură din toluen. Pe această bază s-a reuşit să se identifice şi să se diferenţieze cationii de benzil şi de tropil. De asemenea au fost determinate constantele de viteză ale mai multor reacţii ale ionului benzilic şi s-a observat că pînă la temperaturi de 300°C nu se produc transpoziţii între cationii de benzil şi de tropil.

SEN SHARMA, D. K. şi KEBARLE, P., Can. J. Chem., 59, nr. 11, 1 iun. 1981, p. 1592—1601.

I.B.

Interpretarea structurală a tetrafluoretilenei polimerizate în plasmă. Peliculele subţiri de polimeri depozitate pe substraturi solide prin polimerizare în plasmă, în care gazul de polimer este expus unei descărcări luminescente, conferă o structură foarte ramificată şi reticulată, cu peliculă de grosime uniformă şi fără goluri. În cadrul cercetărilor lor în acest domeniu cu tetraflouretilenă (TFE) drept polimer gazos, autorii au căutat să obţină interpretarea structurală a tetrafluoretilenei polimerizate în plasmă (TFEPP) folosind în acest scop teste de solubilitate în solvenţi organici, spectroscopia ^{19}F-R. M.N, spectroscopia în I.R. şi R.E.S., anliza elementară şi determinări de mase moleculare medii. Din extractul de TFEPP în 1,2-dibrom-1,1,2,2-tetrafluoretan, cel mai eficace solvent al TFEPP, a reazultat o masă moleculară de 3600, majoritatea TFEPP nefiind polimerizat în măsură atît de mare cum s-a aşteptat (Reziduul insolubil a fost polimerizat şi reticulat în măsură mai mare). Pentru masa moleculară stabilită corespund 96 atomi de carbon şi 129 atomi de fluor, în molecula unitară. Spectrometria în I.R. indică existenţa unor grupe C-C, iar spectroscopia ^{19}F-R.M.N. evidenţiază un număr egal de grupe CF_2 şi CF în moleculă. În comparaţie cu aceste grupe, numărul de atomi de carbon cuaternari este foarte mare. Se prezintă un model hipotetic al configuraţiei atomice în molecula de polimer cu masa moleculară medie indicată.

HOZUMI, K., KITAMURA, K. şi KITADE, T., Bull. Chem. Soc. Japn., 54, nr. 5, mai 1981, p. 1392—1395.

E.B.

Fosfine C-litiate ca elemente pentru sinteze. Articolul este o trecere în revistă a posibilităţilor de utilizări multilaterale ale fosfinelor C-litiate, $>C(Li)—\overline{P}<$. După tratarea principalelor căi de sinteză a acestei clase de substanţe, se discută cîteva reacţii importante cu compuşi electrofili, în cursul cărora comportarea ambidentă a acestor specii carbanionice duce parţial la reacţii surprinzătoare. Capacitatea accentuată a substanţelor din titlu de a participa la prepararea complecşilor ciclometalaţi, care la rîndul lor manifestă proprietăţi foarte interesante, este ilustrată prin exemple. Chimia compuşilor fosforici cu legături C-metal reprezintă un punct de contact între chimia combinaţiilor organometalice, sintezele din cadrul chimiei organofosforice şi chimia coordinativă, permiţînd astfel să se întrezărească viitoare descoperiri interesante.

ABICHT, H. P. şi ISSLEIB, K., Z. Chem., 21, nr. 10, oct. 1981, p. 341—349.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Calcularea în prealabil a echilibrelor lichid/lichid. Alături de rectificarea, extracţia lichid/lichid este un procedeu important de separare a substanţelor în industria chimică. Datorită problemelor ridicate, extracţia substanţelor organice şi extracţia substanţelor anorganice s-au dezvoltat separat. Tema articolului prezentat este extracţia substanţelor organice, exemple industriale fiind extracţia aromaticelor, separarea caprolactamei din soluţii apoase şi separarea glicerinei la fabricarea săpunurilor după procedeul Alfa-Laval. La stabilirea unui proces tehnologic, pe lîngă alegerea unei aparaturi adecvate, un rol important revine solventului convenabil, cînd trebuie să se ţină seamă de parametrii: proprietăţile termodinamice, cum sînt selectivitatea şi capacitatea, preţul şi disponibilitatea, viscozitatea şi densitatea, precum şi stabilitatea termică. În articol se trec în revistă metodele mai vechi pentru precalcularea echilibrelor lichid/lichid (pe bază de considerente geometrice, pe bază de natura chimică a substanţelor, pe baza teoriei soluţiei regulare etc.), pentru a se insista asupra calculării echilibrelor lichid/lichid cu ajutorul coeficienţilor de activitate. De asemenea se arată posibilităţile de precalculare din informaţii obţinute din sisteme limită binare şi din conceptul compoziţiei locale etc. De asemenea se face o comparaţie a diferitelor metode pe exemplul precalculării a patru sisteme cuaternare. Se conclude că metoda UNIFAC, cu tabela de parametrii de echilibre lichid/lichid, precum şi parametrii UNIQUAC "obişnuiţi" permit precalcularea comportării la dezamestecare a unor sisteme policomponente, fiind superioare tuturor celorlalte metode.

ARLT, W., GRENZHEUSER, P. şi SØRENSEN, J. M., Chem.-Ing.-Tech. 53, nr. 7, iul. 1981, p. 519—528.

E.B.

Procesul de cristalizare fracţionată continuă în contracurent. Se prezintă bazele teoretice şi modul de realizare practică (schema de principiu a utilajului) ale procesului de cristalizare fracţionată continuă în contracurent, insistîndu-se în special asupra tipului de cristalizor vibrator. Procesul descris, care s-a dovedit deosebit de eficient, a fost aplicat pentru: separarea benzenului de tiofen; purificarea benzenului tehnic pînă la benzen *pro analisi;* purificarea antranilatului de metil.

CIÉSLAK, M. şi BUGAJEWSKI, Z., Przem. Chem., 60, nr. 7—8, iul-aug. 1981, p. 379—383.

G.G.

Modelarea matematică a unui reactor pentru sinteza în fază lichidă a alcoolilor alifatici superiori din oxid de carbon hidrogen şi acetilenă. S-au efectuat cercetări pe un reactor model pentru sinteza în fază lichidă a alcoolilor alifatici superiori din CO, H_2 şi C_2H_2 şi s-a stabilit că procesul are loc în condiţii optime la presiuni de $100—13^3$ Pa şi la temperaturi de 458—473K. S-au stabilit dimensiunile optime ale reactorului, înălţimea optimă a stratului de catalizator, precum şi concentraţiile componentelor amestecului gazos. Se expune modul de calcul pentru proiectarea reactoarelor industriale de tipul celui cercetat.

KAFAROV, V. V., LOKTEV, S. M., TIBIZOV, G. V., J. Pricl. Him. 54, nr. 8, aug. 1981, p. 1763—1768.

G.G.

Efectul octadecilaminei şi al derivatului său oxietilenic asupra schimbului de căldură în sistemele de conducere a aburului. S-a examinat posibilitatea de utilizare a unei suspensii apoase de 1% a octadecilaminei şi a derivatului său oxietilat, ca promotor al condensării în picături într-un sistem de condensare a aburului pentru un schimbător de căldură industrial de tip tubular cu manta. Promotorul s-a alimentat în mod continuu în conducta de abur, într-o proporţie de 1 p.p.m. (raportat la abur). S-a constatat, că promotorul a influenţat în sens favorabil schimbul de căldură. Influenţa s-a manifestat printr-o creştere a coeficientului de transfer termic de la pereţii conductei la apa de răcire

şi a coeficientului de transfer termic din masa aburului la pereţii conductei.

NARANIECKI, B., JERZYKIEWICZ, W., SZYMANOWSKI, J. şi KRASNODEBSKI, Z., Seifen Öle-Fette-Wachse 107—(77), nr. 16, oct. 1981, p. 511—513.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Caracteristicile electrochimice ale amalgamului de sodiu şi tensiunea de echilibru în celulele de electroliză cu amalgam. În vederea creşterii eficienţei tehnologiei de producere a clorului şi sodei caustice din soluţii de NaCl în celule cu catod de Hg, s-a cercetat variaţia valorilor tensiunilor de echilibru în celulele de tipul Na/Na(Hg), în domeniul amalgamelor de sodiu diluate, în intervalul temperaturilor de 25—150° C. A fost dedusă ecuaţia pe baza căreia se poate calcula potenţialul de echilibru al celulelor industriale pentru electroliza NaCl în funcţie de concentraţiile saramurii şi a amalgamului, la o temperatură de lucru dată.

BALEJ, J. Chem., Prům., 31, nr. 9, sept. 1981, p. 449—453.

G.G.

Înlocuirea anozilor grafitaţi prin anozi de titan în electroliza clorurii de sodiu. Se analizează aspectele tehnico-economice ce rezultă din înlocuirea în procesul de electroliză a NaCl a electrozilor grafitaţi prin electrozi din titan metalic, activat cu compuşi ai ruteniului. Din studiul efectuat rezultă că utilizarea în electroliza industrială a electrozilor din titan activat are drept consecinţă reducerea consumului de energie electrică, implicînd însă un control riguros permanent al parametrilor electrici (tensiune, distanţă interpolară) din celule. Se arată un exemplu de funcţionare ideală (teoretică) a unei secţii de electroliză cu anozi de titan şi se descrie modul în care se poate evita formarea amalgamelor solide.

PAPEŽ, S., Chem. Prům. 31, nr. 9, sept. 1981, p. 456—460.

G.G.

Uraniul în materiile prime fosfatice şi problemele tehnologice legate de valorificarea uraniului. Materiile prime fosfatice folosite în industria îngrăşămintelor chimice conţin, în mod obişnuit, 30—250 $\mu g U_3O_8$ /g materie primă. În procesul de atac al fosforitelor, circa 75—80% din uraniul prezent în materia primă trec în acidul fosforic de extracţie, restul regăsindu-se în cea mai mare parte în fosfogipsul — deşeu. Se prezintă procedeele elaborate în prezent pe plan mondial pentru recuperarea uraniului din acidul fosforic de extracţie, precum şi stadiul actual de aplicare a acestora. Se arată că valorificarea uraniului în procesul de fabricare a îngrăşămintelor chimice, pe de o parte duce la obţinerea în condiţii economice a unei valoroase materii prime energetice, iar pe de altă parte, contribuie la reducerea toxicităţii datorite uraniului a îngrăşămintelor şi produselor furajere.

GÓRECKI, H. şi GÓRECKA, H., Przem. Chem., 60, nr. 7—8, iul-aug, 1981, p. 373—377.

G.G.

Purificarea prin extracţie a concentratului fosfatic de pămînturi rare, obţinut prin prelucrarea apatitelor. În vederea valorificării pămînturilor rare, conţinute în cantităţi de circa 1% în apatite, a fost elaborat, la scară laborator şi pilot, un nou flux tehnologic complet, care permite valorificarea lantanidelor sub formă de oxizi. Tehnologia propusă se bazează pe extracţie în mai multe trepte, cu tributilfosfat, din soluţii azotice de fosfaţi. Randamentul global de extracţie a lantanidelor a fost de circa 95%, la un consum de tributilfosfat de 10—15 kg/t de oxizi de lantanide.

MOISEEV, S. D., SEMENOV, V. A. şi SELEHOVA, G. L., Him. Prom., nr. 8, aug. 1981, p. 472—475.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Obţinerea unui precipitat furajer din acidul fosforic de extracţie. Fosfatul dicalcic („precipitatul furajer"), care constituie un valoros supliment alimentar pentru animale şi păsări, trebuie să îndeplinească o serie de condiţii riguroase privind conţinuturile maxime admisibile de impurităţi toxice (F, As, metale grele). Pe baza cercetărilor experimentale a fost elaborat fluxul tehnologic complet al procesului de purificare a acidului fosforic de extracţie, bazat, în principiu, pe neutralizarea acestuia cu amoniac la $pH = 4—4,5$, la un raport molar $Ca/P_2O_5 = 0,12$ şi separarea impurităţilor insolubile, urmată de precipitarea fosfatului dicalcic din soluţia purificată de fluor, prin tratarea soluţiei cu azotat de calciu. Fluxul tehnologic permite obţinerea unui produs lipsit de toxicitate, iar aplicarea noii tehnologii este avantajoasă economic.

TEPLOV, I. A., OLIFSON, A. L., MAKSIMENKO, N. F. ş.a. Him. Prom., nr. 8, aug. 1981, p. 470—472.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Oxidarea pe cale umedă a unor polimeri solubili în apă. Autorii au studiat oxidarea pe cale umedă a unor polimeri solubili în apă, în special a polietilenglicolului. Polimerii solubili în apă sînt folosiţi pe scară largă ca agenţi de tratare a apelor, aditivi la alimente, agenţi de anticongelare şi în cosmetice. Ei pot cauza, însă, serioase probleme de poluare a apelor reziduale, fiind inerţi la degradarea biologică şi ca atare se acumulează în mediul înconjurător. Îndepărtarea lor completă este dificilă cu tratamentele obişnuite fizico-chimice sau cu osmoza inversă. Cercetînd oxidarea pe cale umedă a unor polimeri solubili în apă, în special a polietilenglicolului, autorii au observat că polimerii cu mase moleculare mai mari sînt mai reactivi decît cei cu mase moleculare mai mici. Dependenţa de temperatură este remarcabilă, dar viteza de reacţie este independentă de presiunea oxigenului. Faptul că un maxim de reactivitate a fost observat la polietilenglicol cu masa moleculară 2000 se atribuie etapei de propagare care este o competiţie între extragerea intra- şi intermoleculară de hidrogen. Reacţia intermoleculară pare să descrească cu creşterea masei moleculare a polietilenglicolului ca rezultat al vitezei reduse la difuziunea moleculei. Deşi toţi polimerii examinaţi au fost inerţi la degradarea biologică, biodegradabilitatea lor a fost sensibil mărită prin oxidarea pe cale umedă.

IMAMURA, S., TONOMURA, Y., KAWABATA, N. şi KITAO, T., Bull. Chem. Soc. Japan., 54, nr. 5, mai 1981, p. 1548—1553.

E.B.

Benzoindazol-chinone şi naftoindazol-chinone pentru sinteza peroxidului de hidrogen. Peroxidul de hidrogen se fabrică industrial după cîteva metode, dintre care una este cunoscută sub numele de autoxidare. Prin acest nume se indica reacţia dintre un compus organic adecvat (hidrocarbură, alcool, hidrochinonă, hidrazo-benzen şi unii compuşi heterociclici) şi oxigen cu formarea unui compus organic oxidat şi peroxid de hidrogen. Deşi diferiţi compuşi organici pot interveni într-o asemenea reacţie, aplicaţie practică au dobîndit numai derivaţi ai antrahidrochinonei, procesul industrial urmînd ciclul: reacţia dintre antrahidrochinona şi oxigen, cu formare de peroxid de hidrogen şi chinona corespunzătoare, care apoi este redusă la hidrochinona iniţială şi reciclată. Autorii au studiat autoxidarea, într-un proces ciclic, a unor pirazol- şi izoxazol-chinone în vederea obţinerii peroxidului de hidrogen. În acest scop ei au sintetizat benzo [e] indazol—4,9 — chinone şi nafto [2,3-d] izoxazol — 4,9-chinone. Unele din ele, datorită solubilităţii lor în solvenţi organici nemiscibili cu apă, stabilităţii lor în condiţiile de reacţie şi vitezelor de reacţii favorabile, sînt adecvate pentru producerea peroxidului de hidrogen.

FUSCO, R., MAIORANA, S., DEL BUTTERO, P., LICANDRO, E. şi ALEMAGNA, A., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 6, iun. 1981, p. 401—404

E.B.

Catalizatori schimbători de ioni la prepararea produselor intermediare organice. În ultimii ani, utilizarea schimbătorilor de ioni drept catalizatori a cîştigat o importanţă crescîndă. Principalele avantaje ale efectuării reacţiilor, care pot avea loc în condiţiile unei catalize acide omogene, cu ajutorul răşinilor conţinînd grupe sulfonice, prin cataliză heterogenă, sînt următoarele: catalizatorul este uşor separabil, fiind astfel indicat pentru un proces continuu; nu este necesară neutralizarea sau reconcentrarea catalizatorului; apele reziduale şi poluarea atmosferei sînt reduse la minim; se evită coroziunea. În schimb, trebuie să fie îndeplinite următoarele condiţii: reactanţii trebuie să difuzeze suficient de rapid prin catalizator şi prin centrii activi: răşinile schimbătoare de ioni trebuie să preziute la temperaturi ridicate o stabilitate mecanică şi chimică suficientă. Schimbătorii de ioni puternic acizi utilizaţi industrial constau din polistiren sulfonat reticulat cu diferite cantităţi de divinilbenzen. Articolul tratează sumar sinteza metilizopropenilcetonei şi a metilizobutilcetonei, insistînd mai mult asupra sintezei alcoolului izopropilic. La acesata din urmă se arată îmbunătăţirile realizate faţă de procedeul mai vechi cu acid sulfuric, se discută mecanismul de reacţie, se descrie procedeul utilizat la instalaţia construită de firma „Edeleanu GmbH", se analizează influenţa unor parametri ca temperatura şi presiunea de reacţie, gradul de conversie şi concentraţia propenei, cît şi materialele de construcţie a reactorului şi economicitatea procedeului. În încheiere se relatează despre utilizarea schimbătorilor de ioni la sinteza catalitică a metil-*terţ*-butil-eterului la diferite firme.

NEIER, W., Chem. Ind., **104** (33), nr. 10, 1981 p. 632—636,

A.W.

PETROL. PETROCHIMIE

Hidrocarburi aromatice policiclice din uleiurile minerale metodă analitică de dozare şi consideraţii asupra interpretării rezultatelor. Este prezentată o metodă de caracterizare a hidrocarburilor aromatice policiclice din uleiurile minerale. Metoda constă din trei etape: cromatografie de adsorbţie pe silicagel, cromatografie de permeabilitate şi de adsorbţie pe o umplutură Sephadex LH-20 şi analiza calitativă şi cantitativă a hidrocarburilor aromatice separate. După prima trecere se elimină atît compuşii nepolari, parafinici, cît şi cei cu polaritate foarte ridicată, aditivii. La trecerea următoare aromaticele se separă în ordinea crescîndă a numărului de cicluri, obţinîndu-se de la alchilbenzeni cu catena lungă pînă la aromatice policiclice. Ultima trecere conduce la separarea aromaticelor pe baza timpului de reţinere. A fost discutat aspectul toxic al hidrocarburilor aromatice separate.

BALDASSARI, L. T., MASCHERPA, A. şi CASELLATO, F., La Riv. dei Comb., **35**, nr. 5, mai 1981, p. 242—246.

I.B.

Studiul unor catalizatori de hidrotratare a uleiurilor. Au fost determinate experimental energiile de activare şi entropiile unor catalizatori de hidrodesulfurare a uleiurilor grele. În acest mod s-a constatat că energia de activare a unui catalizator proaspăt de Co-Mo pe alumină era de 7,83—12,58 kcal/mol, în timp ce pentru catalizatorul uzat era de 18,43—20,73 kcal /mol. Valorile entropiei erau de —63,9- —54,9 u.e. pentru catalizatorul proaspăt şi de —49,7— -43,9 pentru cel uzat. Aceste rezultate se explică prin modificarea proprietăţilor structurale ale catalizatorului atît în procesul de hidrodesulfurare, cît şi în procesul de regenerare. Randamentele de ulei hidrotratat obţinute cu catalizatorul uzat erau mai reduse decît cele realizate cu catalizator proaspăt.

MOHAMMED, A. H. A. K. şi ABOUL-GHEIT, A. K., Hydroc. Process, **60**, nr. 9, sept. 1981, p. 145—148.

I.B.

COROZIUNE

Influenţa distribuţiei elementelor asupra formării ruginei în faza de înrourare pe fier difuzat cu Cu. Au fost studiate stadiile iniţiale ale coroziunii în faza formării de rouă pe probe de fier pur acoperit cu un strat de Cu prin difuziune, în funcţie de conţinutul mediu de cupru şi de distribuţia laterală a cuprului pe suprafaţă, datele fiind comparate cu cele de la fierul pur. Cu creşterea conţinutului de cupru pe suprafaţa probelor şi cu micşorarea mărimii granulelor, viteza de coroziune creşte. Rezultatele au fost explicate printr-o modificare a repartiţiei potenţialului pe suprafaţă. De aici se poate trage concluzia că, pentru formarea rapidă a unui strat anodic uniform, cerut pentru straturile acoperitoare inhibitoare de coroziune, îmbogăţirea omogenă a suprafeţei cu cupru oferă condiţii favorabile.

BECK, U. şi STIEPER, M., Korrosion, **12**, nr. 5, 1981, p. 233—240.

A.W.

Punerea în evidenţă a porilor şi a fisurilor mascate în straturi de înnobilare. Se cunoşteau procedee, care permit detectarea porilor şi a fisurilor de străpungere, dar pînă în prezent nu s-au putut pune în evidenţă porii mascaţi şi fisurile mascate. Aceste defecte ale stratului de înnobilare pot fi detectate printr-o temperare corespunzătoare a probelor în stadiul de difuziune A. În punctele porilor şi fisurilor ascunse, metalul de bază nenobil difuzează accentuat la suprafaţa stratului de înnobilare. unde se corodează, marcînd astfel respectivele puncte. În încheiere se atrage atenţia asupra faptului că, prin acest procedeu, se pot pune în evidenţă la fel de bine porii şi fisurile de străpungere, astfel încît se poate renunţa eventual la alte teste de pori respectiv fisuri.

STANGE, H. W., HÄSSNER, A. şi URBIG, J., Korrosion, **12**, nr. 5, 1981, p. 241—245.

A.W.

DIVERSE

Recuperarea vanadiului din depunerile de la combustia uleiurilor. La funcţionarea cazanelor alimentate cu uleiuri combustibile într-o centrală de energie, pot interveni dificultăţi datorită formării pe suprafaţa de contact al gazelor de combustie, a unor depozite care pot conduce la fenomene complexe de coroziune. Aceste depuneri pot conţine diferite metale, din care şi vanadiu. Recuperare a acestuia prezintă interes. Autorii au folosit pentru dizolvarea depunerilor o soluţie de apă oxigenată (peroxid de hidrogen) de 10%, în raport de 10 ml soluţie /1 g solid. Vanadiul se separă sub formă de pentaoxid atît din soluţia primară rezultată prin atacul cu apa oxigenată a depunerilor, cît şi din solidul rămas după leşiere, prăjit în prealabil la 800°C în prezenţă de clorură de sodiu şi apoi tratat cu acid sulfuric Vanadiul total recuperat reprezintă circa 70% din depuneri

GIORGIONI, M., BARTALOZZI, M., SGHERRI, G. şi TARTARELLI, R., Chim. Ind. (Milano), **63**, iun. nr. 6 1981, p. 405—409.

E.B.

Probleme privind analiza economică a proceselor de valorificare a resurselor secundare şi a deşeurilor industriale. Se analizează aspectele economice legate de valorificarea subproduselor şi a deşeurilor din industria chimică, luînd ca exemplu pentru efectuarea analizei tehnico-economice cazul fosfogipsului obţinut în industria îngrăşămintelor chimice. Se prezintă modul de calcul pentru stabilirea eficienţei economice a procesului de valorificare a fosfogipsului pentru cazul unor uzine din U.R.S.S.

ŢIGANKOV, A. P., BALAŢKI, O. F. şi KERJAKOV, V. I., Him. Prom. nr. 8, aug. 1981, p. 499—503.

G.G.

Încercări pentru reducerea necesarului de apă al spălatului menajer. În cadrul încercărilor efectuate, pornind de la practica actuală a spălatului rufelor în gospodării, au putut fi trasate unele căi pentru reducerea nece-

sarului de apă, printr-o combinare a reciclării parţiale şi a îndepărtării cu reactivi a chimicalelor reziduale, în primul rînd a alcaliilor. În cazul acesta, ultimele ape de clătit sînt colectate într-un rezervor, spre a fi utilizate apoi, în următorul proces de spălare, pentru spălarea preliminară şi pentru spălatul final, cît şi pentru răcirea flotei. La economii de apă proaspătă între 40 şi 60%, nu s-au putut observa, în cazul programului cu fierberea rufelor la 95°C şi al celui pentru rufe sensibile, la 60°C, diferenţe defavorabile ale efectelor primare şi secundare, faţă de metodele de lucru folosite actualmente. Acest rezultat a fost confirmat pentru ambele programe prin încercări de spălare curente. Realizarea tehnică este împiedicată la ora actuală de preţul relativ scăzut al apei potabile, însă evaluări mai noi asupra evoluţiei necesităţilor arată că, în cîţiva ani cererea se va dezechilibra faţă de disponibil dacă nu se iau măsuri drastice de economisire a consumului în toate domeniile. Mai rămîn însă de rezolvat unele probleme, ca: o analiză minuţioasă a stării de igienă, respectiv a schimbării ei, la spălatul rufelor în gospodării, în urma acestor măsuri: comportarea în practică a noului sistem, cu luarea în consideraţie a rufelor colorate, de diferite compoziţii şi parte, cu rezistenţe diferite; elaborarea unor soluţii constructive şi economice. Clarificarea acestor probleme mai necesită un mare volum de cercetări.

KRÜSSMANN, H. şi HLOCH, H. G., Seifen Öle-Fette-Wachse, 107 (54), nr. 15 (17 sept. 1981) p. 436—442.

A.W.

Propuneri pentru farmacopee: tincturi şi extracte. Se face o evaluare critică a prescripţiilor oficiale privind „tincturile şi extractele", în special în legătură cu problemele de control calitativ şi metodele de fabricare. Se prezintă descrieri mai detailate decît cele din Farmacopeea Italiană. În afară de testele analitice uzuale, se descriu metode pentru evaluarea conţinutului de glicerină şi pentru determinarea „cifrei de glucoză". La prepararea extractelor fluide, se acordă o preferinţă metodei percolării fracţional. efectuată cu ajutorul unei serii de percolatoare legate în serie.

CARLASSARE, M., Boll Chim. Farm., 120, nr. 6, iun. 1981, p. 351—368.

A.W.

O nouă metodă grafică pentrue legile de viteză ale reacţiilor enzimatice cu căi ramificate. Se descrie o nouă metodă grafică pentru deducerea ecuaţiiior vitezei reacţiilor enzimatice. Această metodă nouă prezintă următoarele avantaje: este foarte eficace pentru că simplifică calculele pentru mecanismele complexe, în special pentru cele cu căi ramificate; o corelaţie semnificativă şi intuitivă între această metodă grafică şi mecanism este stabilită prin intermediul ciclului eliberator de produs şi al ciclului combinator de produs.

KUO-CHEN-CHOU, Can. J. Biochem., 59, nr. 9, sept. 1981, p. 757—761.

A.W.

Determinarea dezoxiribonucleosid-trifosfatului utilizînd DNA- polimerază: o evaluare critică. Autorii au găsit în literatură peste 20 de încercări sensibil diferite, permiţînd determinarea dezoxiribonucleosid-trifosfatului cu ajutorul DNA polimerazei. De aceea, au fost evaluate în mod critic toate aspectele acestei metode: puritatea substratelor şi a DNA polimerazei, condiţiile de reacţie, izolarea produsului şi efectul extractelor celulare asupra încercării. Metoda finală utilizează o preparare de DNA-polimerază liberă de activitate fosfatazică, utilizează 2'-dAMP pentru a inhiba 3'→5' — exonucleaza DNA-polimerazei I şi introduce o corecţie care ţine cont de încorporarea datorită zgomotului de fond şi de încorporarea probei pentru diluarea activităţii specifice a precursorului radioactiv de către probă. Sînt date sensibilitatea, limitele, precizia şi reproductibilitatea metodei, cît şi valorile conţinutului de dezoxiribonucleosid — trifosfaţi al celulelor ovariene K-1 ale hîrciogului chinezesc.

HUNTING, D. şi HENDERSON, J. F. Can. J. Biochem., 59, nr. 9, sept. 1981, p. 723—727.

A.W.

Despre determinarea efectului de clătire a maşinilor de spălat menajere. Pentru determinarea acţiunii de clătire a maşinilor de spălat menajere se propune o metodă care ţine cont de toţi factorii ce influenţează asupra alcaliilor rămase după spălare pe rufe (efect de clătire). O importanţă considerabilă are în acest sens procesul de centrifugare pentru îndepărtarea flotei de clătire. Se dau rezultate obţinute în cazul unui mare număr de maşini comerciale, scoţîndu-se în relief în special acţiunea diverşilor parametri individuali asupra procesului de clătire. Cercetările au fost extinse asupra programelor de spălat cu fierberea rufelor, programe pentru rufe sensibile şi pentru bumbac. Se propune un etalon pentru evaluarea rezultatelor. Metoda de verificare poate constitui o bază pentru realizarea unui raport echilibrat între efectul de clătire (îndepărtarea prin clătire a flotei de spălat) şi consumul de apă la maşinile de spălat menajere.

MILSTER, H. şi SOMMER, U., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 15, 17. sept. 1981, p. 429—435.

A. W.

Optimizarea termică a cuptoarelor de încălzire continuă şi cu camere. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor privind optimizarea termică a unor tipuri de cuptoare folosite pentru încălzirea oţelurilor din construcţia de maşini. În acest scop au fost propuse două modele matematice pentru simularea încălzirii în cuptoarele continue şi cu camere. Pentru verificarea concordanţei între rezultatele experimentale şi valorile obţinute cu ajutorul modelelor matematice a fost necesară o cercetare experimentală efectuată cu ajutorul unui cuptor rotativ. S-a constatat că modelele propuse conduc atît la ameliorarea coeficienţilor termodinamici ai proceselor de încălzire, cît şi la utilizarea mai eficientă a combustibililor.

KNOR, F. şi MALESAK, J., Riv. dei Comb., 35, nr. 4, apr. 1981, p. 201—210.

I. B.

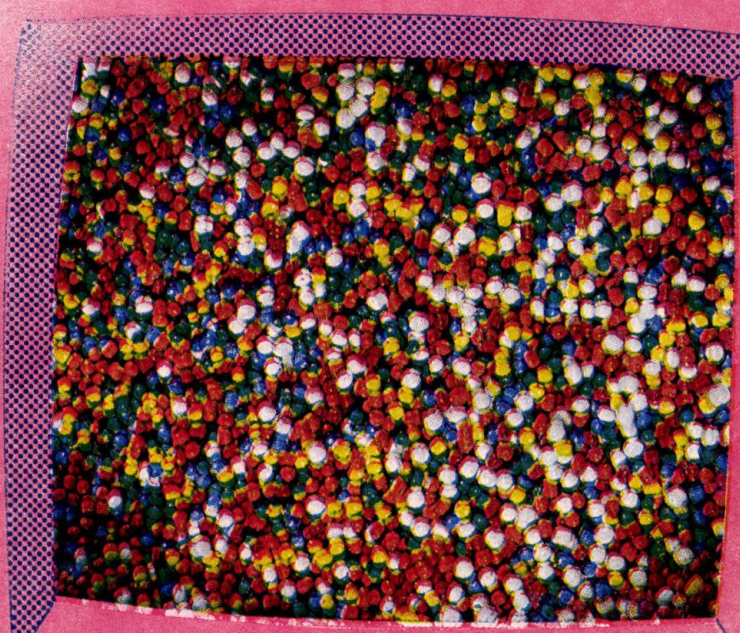
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1-136—1-137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

ROMANIAN



PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P.O.B.: 1—74
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de Invenție

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH
CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16.06.36. • Telex: 011184
011697 • P.O.B.: 1 — 74 • Cables: CHIMIMPORTEXPOR
Bucharest — Romania

E 1446

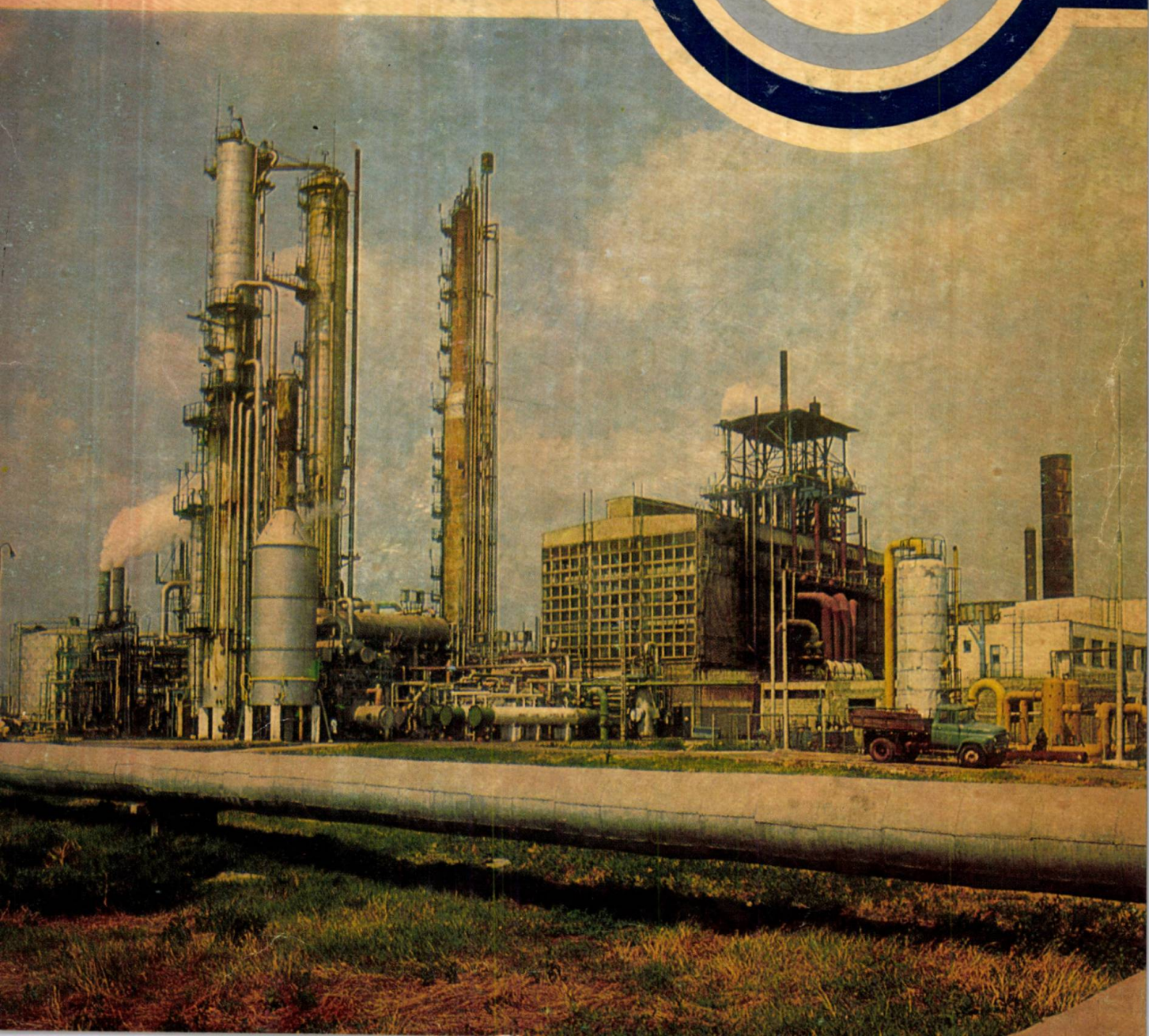
revista de chimie

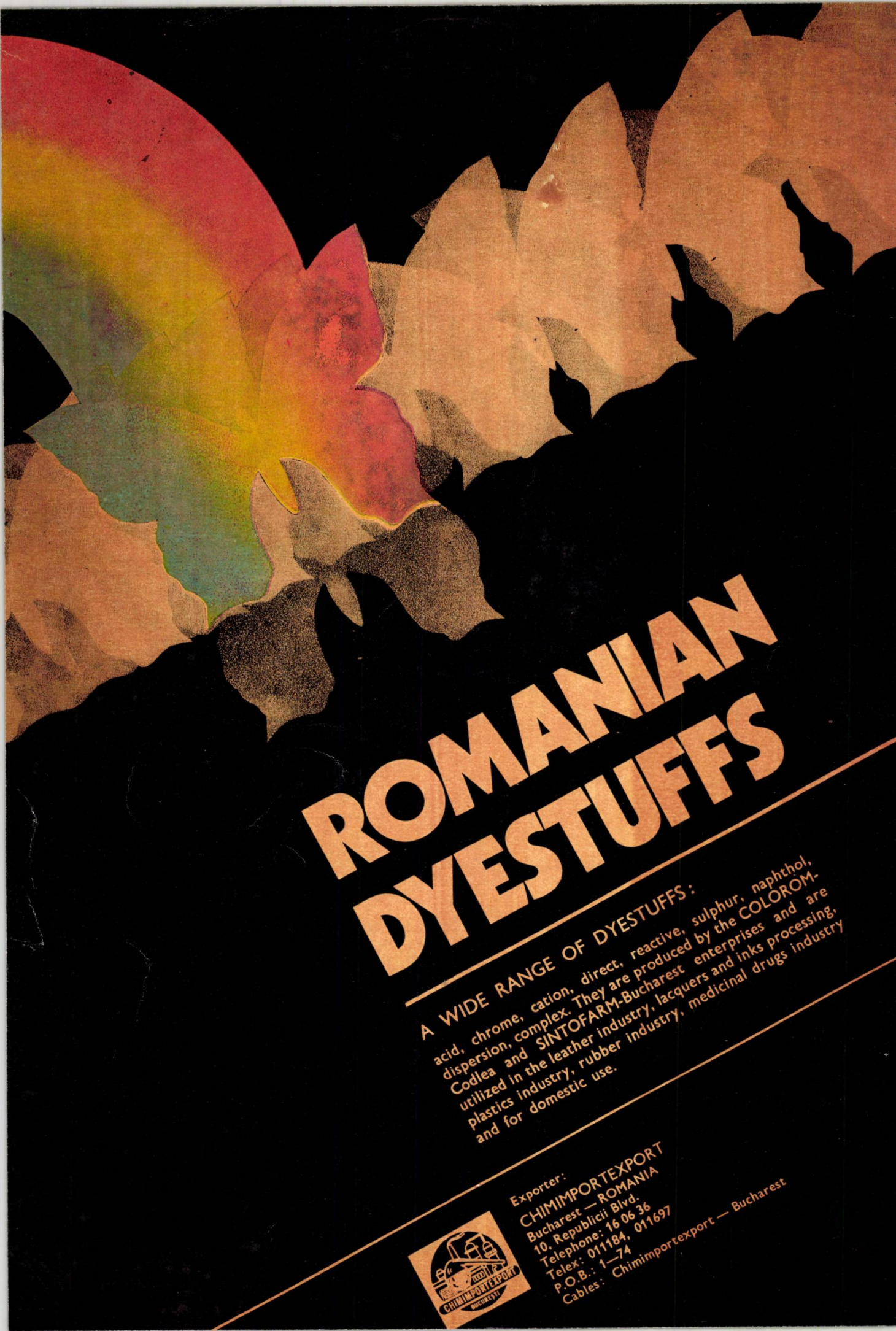
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

martie 1982
vol. 33 pag. 209—312
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (3) 209—312 (1982)

REFERATIVA

3





ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

martie 1982
vol. 33 pag. 209—312
Chem. Abstr.:
RCBdAU 33 (3) 209—312 (1982)

3

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

R. RUSSU, M. BARBUL, G. GHEORGHE, I. MUJA și I. BLIDIȘEL
Benzină din metanol. II 213

TR. CHIRILĂ
4-Aciloximetil-1,3-dioxolani. Metode de sinteză; analiză structurală prin spectrometria de vibrație-rotație 217

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN și R. BĂCILĂ
Produsele Medasol — derivați ai acrilamidei. II. Studiul electrono-microscopic privind modificarea în timp a structurii poliacrilamidei în soluții apoase diluate 223

I. VODNÁR
Hidroperoxidarea substanțelor organice la interfața gaz/lichid. XI. Hidroperoxidarea inițiată a *m*-terț-butil-cumenului într-un reactor 226

R. Z. TUDOSE, I. CORDUNEANU și T. AVRAM
Difuziunea apei lichide în polietilentereftalat 229

I. HAIDUC
Contribuții la chimia coordinativă a liganzilor ditiofosforici 234

P. ONU, C. LUCA, N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA și G. BOURCEANU
Posibilități de valorificare a produsului lichid rezultat de la descompunerea termică a deșeurilor de cauciuc. III. Prelucrarea și valorificarea produsului lichid 239

G. AL. MATEESCU și S. STERNBERG
Raportul α-/β-PbO_2 în masa activă pozitivă a bateriilor plumb—acid sulfuric 243

L. BADEA
Optimizarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor complexe cu scop multiplu 249

ȘT. UNGUREANU, I. CURIEVICI și C. PETRILĂ
Sensibilitatea unui reactor catalitic multitubular pentru procese puternic exoterme 255

R. VLĂDUȚESCU
Aspecte economice privind proiectarea și funcționarea instalațiilor de demineralizare a apei 261

V. ARMEANU și S. VIȘAN
Microdeterminarea spectrofotometrică a uraniului cu acetoinoximă 267

C. SÂRBU, D. PERȘA și TH. HODIȘAN
Utilizarea tufului vulcanic ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire. III. Separarea unor compuși fenolici 271

E. HOPÎRTEAN, E. ȘTEFĂNIGĂ și C. LITEANU
Utilizarea unor teste statistice pentru caracterizarea stabilității electrozilor-membrane lichizi nitrat-selectivi 275

GH. BURGHELEA
Efectul inhibitor de coroziune al unor săruri cuaternare de amoniu derivate din acizi grași $C_{12} - C_{18}$ 279

R. IATAN și Ș. PETEU
Transportul materialelor poligranulare prin vibrații: regimuri cinematice 282

SCURTE COMUNICĂRI

C. NISTOR și T. PACULAR
Extracția și purificarea unor hidrocarburi policiclice aromatice din unele alimente afumate 248

ACTUALITATEA ȘTIINȚIFICĂ

L. KÉKEDY
Senzori ceramici pentru gaze. II. Semiconductori 290

● Cronică 293 ● Noutăți pe meridiane 298 ● Din țările socialiste 303 ● Documentare 304 ● ● Recenzii 222, 233 266, 274, 278, 289, 297 ● Brevete 212, 216, 225, 253 ●

Coperta: Combinatul de îngrășăminte chimice, Turnu-Măgurele. Vedere parțială

CONTENTS

R. RUSSU, M. BARBUL, G. GHEORGHE, I. MUJA, I. BLIDIŞEL
Gasoline from Methanol. II 213

TR. CHIRILĂ
4-Acyloxymethyl-1,3 -Dioxolanes. Synthesis Methods. Structural Analysis by Vibration – Rotation Spectrometry 217

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN, R. BĂCILĂ
Medasol Products – Derivatives of Acrylamide. II. Electro-Microscopic Study on the Modification in Time of Polyacrylamide Structure in Diluted Aqueous Solutions 223

I. VODNÁR
Hydroperoxidation of Organic Substances at the Gas-Liquid Interface. XI. Initiated Hydroperoxidation of *Meta*-Tertiary-Butylcumene in a Reactor 226

R. Z. TUDOSE, I. CORDUNEANU, T. AVRAM
Diffusion of Liquid Water in Polyethylene Terephthalate 229

I. HAIDUC
Contributions to Coordination Chemistry of Dithiophosphoric Ligands 234

P. ONU, C. LUCA, N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA, G. BOURCEANU
Possibilities of Turning to Good Account the Liquid Product Resulting from the Thermal Decomposition of Rubber Wastes. III. Processing and Application Fields 239

G. AL. MATEESCU, S. STERNBERG
α-/β-PbO_2 Ratio in the Positive Active Mass of Lead –Sulphuric Acid Batteries 243

L. BADEA
Optimization of Material Balances of Multipurpose Complex Systems 249

ST. UNGUREANCI, I. CURIEVICI, C. PETRILĂ
Sensitivity of a Multitubular Catalytic Reactor for Strong Exothermal Processes 255

R. VLĂDUŢESCU
Economic Aspects of the Designing and Operation of Water Demineralization Plants 261

V. ARMEANU, S. VIŞAN
Spectrophotometric Microdetermination of Uranium Using Acetoinoxime 267

C. SÂRBU, D. PERŞA, TH. HODIŞAN
Utilization of Volcanic Tuff as Stationary Phase in Thin Layer Chromatography. III. Separation of some Phenolic Compounds 271

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNIGĂ, C. LITEANU
Utilization of Statistic Tests for Characterizing the Stability of Nitrate Liquid Membrane Pelective Electrodes 275

GH. BURGHELEA
Study on the Corrosion Inhibiting Effect of some uaternary Ammonium Salts Derived from Fatty Acids C_{12}–C_{18} 279

R. IATAN, Ş. PETEU
Transportation of Polygranular Materials by Vibrations: Kinematic Regimes 281

BRIEF REPORTS

C. NISTOR, T. PACULAR
Extraction and Purification of some Atomatic Polycyclic Hydrocarbons from Smoked Food 248

SCIENCE PROGRESS REPORTS

L. KÉKEDY
Ceramic Sensors for Gases. II. Semiconductors 290

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

COVER: Tîrgu-Măgurele Fertilizer Plant. Partial View.

СОДЕРЖАНИЕ

Р. РУССУ, М. БАРБУЛ, Г. ГЕОРГЕ, И. МУЖА, И. БЛИДИШЕЛЬ
Бензин из метанола. II 213

ТР. КИРИЛЭ
4-Ацилоксиметил-1,3-диоксоланы. Методы синтеза. Структурный анализ вибрационо-вращательной спектрометрией 217

Г. СЭЛКУДЯНУ, Л. ХЕННИНГ-ШЛОССЕР, Ф. НАН, Р. БЭЧИЛЭ
Продукты Медасол — производные акриламида. II. Электронно-микроскопическое изучение изменения во времени структуры полиакриламида в разбавленных водных растворах 223

И. ВОДНАР
Гидропероксидирование органических веществ на поверхности раздела газ/жидкость. XI. Инициированное гидропероксидирование м-трет-бутилкумола в реакторе 226

Р. З. ТУДОСЕ, И. КОРДУНЯНУ, Т. АВРАМ
Диффузия жидкой воды в полиэтилентерефталат. 229

И. ХАЙДУК
Вклад в координационную химию дитиофосфорных лигандов 234

П. ОНУ, К. ЛУКА, Н. БЫЛБЭ, В. АБАБИ, А. ПОПА, Г. БОУРЧАНУ
Вклад в изучение возможностей использования жидкого продукта, образующегося при термическом разложении резиновых отходов. III. Переработка и использование жидкого продукта. 239

Г. АЛ. МАТЕЕСКУ, Ш. ШТЕРНБЕРГ
Соотношение α-/β-PbO_2 в активной положительной массе аккумуляторных батарей свинец — серная кислота 243

Л. БАДЯ
Оптимизация материальных балансов многоцелевых комплексных систем. 249

Шт. УНГУРЯНУ, И. КУРЬЕВИЧ и К. ПЕТРИЛА
Чувствительность каталитического трубчатого реактора для сильно экзотермических процессов. 255

Р. ВЛЭДУЦЕСКУ
Экономические особенности проектирования и работы установок деминерализации воды. 261

В. АРМЯНУУ, С. ВИШАН
Спектрофотометрический микроанализ урана с помощью ацетоиноксима. 267

К. СЫРБУ, Д. ПЕРША, Т. ХОДИШАН
Использование вулканического туфа в качестве стационарной фазы в тонкослойной хроматографии. III. Разделение некоторых фенольных соединений. 271

Е. ХОПЫРТЯН, Е. ШТЕФЭНИГЭ К. ЛИТЯНУ
Использование статистических тестов для характеристики устойчивости нитрат — селективных жидких мембранных электродов 275

Г. БУРГЕЛЯ
Изучение ингибирующего коррозию эффекта некоторых четвертичных солей аммония, производных жирных кислот C_{12} — C_{18}. 279

Р. ЯТАН, С. ПЕТКУ
Транспорт поликгранулярных материалов вибрациями; кинематические режимы 282

КРАТКИЕ СООБЩЛЕНИЯ

К. НИСТОР, Т. ПАКУЛАР
Экстракция и очистка ароматических полиядерных углеводородов из некоторых копченых продовольственных продуктов 248

НАУЧНЫЕ НОВОСТИ

Л. КЕКЕДИ
Керамические сензоры для газов. II. Полупроводники 290

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему здресу:

Revista de Chimie, R—77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C. P. 12-202, România

ОБЛОЖКА: Комбинат химических удобрений Турну-Мэгуреле. Частичный вид.

INHALT

R. RUSSU, M. BARBUL, G. GHEORGHE, I. MUJA, I. BLIDIŞEL
Benzin aus Methanol. II 213

TR. CHIRILĂ
4-Azyloxymethyl-1,3-Dioxolane. Synthesemethoden. Strukturanalyse durch Ro ations-Schwingungsspektrometrie 217

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN, R. BĂCILĂ
Medasol-Produkte – Derivate des Akrylamids. II. Elektronenmikroskopische Untersuchung betreffend Strukturmodifizierung im Zeitlauf des Polyakrylamids, in verdünnten wässrigen Lösungen 223

I. VODNÁR
Hydroperoxydation organischer Stoffe an der Gas-Flüssig-Zwischenfläche. XI. Angeregte Hydroperoxydation von *m*-Terzbutylkumol in einem Reaktor 226

R. Z. TUDOSE, I. CORDUNEANU, T. AVRAM
Diffusion des flüssigen Wassers in Polyäthylenterephthalat 229

I. HAIDUC
Beiträge zur Koordinationschemie der Dithiophosphorliganten 234

P. ONU, C. LUCA, N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA, G. BOURCEANU
Verwertungsmöglichkeiten des bei der thermischen Zersetzung von Gummiabfällen flüssigen Produkts. III. Verarbeitung und Verwertung des flüssigen Produkts 239

G. AL. MATEESCU, S. STERNBERG
Das Verhältnis α-/β-PbO_2 in der positiven aktiven Masse der Blei-Schwefelsäure-Batterien 243

L. BADEA
Optimalisierung der Materialbilanzen komplexer Mehrzwecksysteme 249

ŞT. UNGUREANU, I. CURIEVICI, C. PETRILĂ
Empfindlichkeit eines katalytischen Mehrröhrenreaktors für stark exotherme Prozesse 255

R. VLĂDUŢESCU
Ökonomische Aspekte des Entwerfens und Betriebs von Wasserentsalzungsanlagen 261

V. ARMEANU, S. VIŞAN
Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Uran mit Azetoinoxim 267

C. SÂRBU, D. PERŞA, TH. HODIŞAN
Verwendung des vulkanischen Tuffs als Stationärphase in der Dünnschichtchromatographie. III. Trennung einiger Phenolverbindungen 271

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNICĂ, C. LITEANU
Verwendung statistischer Teste zur Kennzeichung der Stabilität Nitrat-selektiver flüssiger Membranelektroden 275

GH. BURGHELEA
Korrosionshemmende Wirkung einiger quaternärer Ammoniumsalze, Derivate von Fettsäuren $C_{12} - C_{18}$ 279

R. IATAN, S. PETCU
Beförderung der gekörnten Materialien durch Schwingung; kinematische Betrachtungen 282

KURZFASSUNGEN

C. NISTOR, T. PACULAR
Extraktion und Reinigung einiger polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus einigen geräucherten Lebensmitteln 248

AKTUELLES AUS WISSENSCHAFT

L. KÉKEDY
Keramische Sensoren für Gase. II. Halbleiter 290

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Das Düngemittelkombinat Turnu-Măgurele-Teilansicht.

SOMMAIRE

R. RUSSU, M. BARBUL, G. GHEORGHE, I. MUJA, I. BLIDIŞEL
Essence de métanol. II 213

TR. CHIRILĂ
4-Acyloxyméthyl-1,3-dioxolanes. Méthodes de synthèse; analyse structurale par spectrométrie de vibration-rotation 217

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN, R. BĂCILĂ
Produits Médasol – dérivés de l'acrylamide. II. Etude électromicroscopique concernant la modification au temps de la structure de la polyacrylamide en solutions aqueuses diluées 223

I. VODNÁR
Hydroperoxydation des substances organiques à l'interface gaz/liquide. XI. Hydroperoxydation initiée du *m*-tert-butylcumène dans un réacteur 226

R. Z. TUDOSE, I. CORDUNEANU, T. AVRAM
Diffusion de l'eau liquide en polyéthylènetéréphtalate 229

I. HAIDUC
Contribution à la chimie coordinative des ligands dithiophosphoriques 234

P. ONU, C. LUCA, N. BÎLBĂ, V. ABABI, A. POPA, G. BOURCEANU
Possibilités de valorisation du produit liquide résulté de la décomposition thermique des déchets de caoutchouc. III. Traitement et valorisation du produit liquide 239

G. AL. MATEESCU, S. STERNBERG
Rapport α-/β-PbO_2 dans la masse active positive des batteries plomb-acide sulfurique 243

L. BADEA
Optimisation des bilans des matières des systèmes complexes à but multiple 249

ŞT. UNGUREANU, I. CURIEVICI, C. PETRILĂ
Sensibilité d'un réacteur catalytique multitubulaire pour processus fortement exothermes 255

R. VLĂDUŢESCU
Aspects économiques de la projection et du fonctionnement des installations de déminéralisation de l'eau 261

V. ARMEANU, S. VIŞAN
Microdétermination spectrophotométrique de l'uranium à acétoinoxyme 267

C. SÂRBU, D. PERŞA, TH. HODIŞAN
Utilisation du tuf volcanique comme fase stationnaire dans la chromatographie à couche mince. III. Séparation de quelques composés phénoliques 271

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNIGĂ, C. LITEANU
Utilisation de quelques testes statistiques pour la caractérisation de la stabilité des électrodes-membranes nitrate-sélectives 275

GH. BURGHELEA
L'effet inhibiteur de corrosion de quelques sels quaternaires d'ammonium dérivés des acides gras $C_{12} - C_{18}$ 279

R. IATAN, S. PETEU
Transport des matériaux polygranulaires par vibrations: régimes cinématiques 282

BRÈVES COMMUNICATIONS

C. NISTOR, T. PACULAR
Extraction et purification de quelques hydrocarbures polycycliques aromatiques de quelques aliments enfumés 248

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

L. KÉKEDY
Sensores céramiques pour gaz. II. Semi-conducteurs 290

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

LA COUVERTURE: Combinat d'engrais chimiques Turnu-Măgurele. Vue partielle.

brevete

PROCEDEU DE EPURARE A APELOR REZIDUALE CARE CONȚIN COLORANȚI

Brevet R.S.R. Nr. 71645

Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor reziduale care conțin coloranți.

Conform invenției apele reziduale cu un conținut de coloranți în concentrație de pînă la 165 mg/l, la $pH = 7$ se tratează cu 165—660 mg/l apă oxigenată de 33%, ca agent oxidant, în prezență de catalizator solid ales dintre bioxid feric sau oxid mixt de cobalt și fier tip spinel, cu granulație de 0,3—0,5 mm la valori normale de presiune și de temperatură.

Avantajele invenției sînt următoarele:

— reacția de oxidare se efectuează în condiții de temperatură și de presiune normală;

— apele rezultate din procesul de oxidare catalitică pot fi epurate biologic prin metodele obișnuite.

Dosar nr. 92202
Data înregistrării: 24.11.1977
Data publicării: 28.03.1981
Int. Cl.[2]: C02 C 5/04
Titular: Întreprinderea de coloranți „Colorom"-Codlea, județul Brașov

PROCEDEU DE OBȚINERE A MĂTĂSII VISCOZĂ

Brevet R.S.R. Nr. 73058

Invenția se referă la un procedeu de obținere a mătăsii viscoză.

Conform invenției pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice și a modulului de rupere, în special în stare umedă a mătăsii viscoză, durata prematurării este de 4—6 h, la temperatura de 22—26°C. Procesul de formare a fibrelor se realizează în două trepte, coagularea și etirarea pentru prematurarea alcali celulozei asigură un grad de polimerizare a firului de mătase de 350. În cadrul formării firului în două trepte, treapta de etirare se efectuează într-o baie de plastifiere ce conține 15—20 g/l acid sulfuric, la o temperatură de circa 90°C și un raport de etirare de pînă la 60%.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— obținerea unor fire de mătase viscoză cu proprietăți superioare firelor produse în prezent, ca: modul la rupere al firelor în stare climatizată de 2 ori — și în stare umedă de 3 ori mai mare și rezistență la rupere în stare climatizată cu circa 30% — și în stare umedă cu circa 50—60% mai mare;

— obținerea mătăsii viscoză cu modul îmbunătățit pornind de la aceleași materii prime cu aceleași calități ca și în cazul mătăsii viscoză normală.

Dosar nr. 79325
Data înregistrării: 27.06.1974
Data publicării: 30.05.1981
Int. Cl.[2]: D01 F 3/10
Titular: Combinatul de fibre artificiale-Brăila

PROCEDEU DE FABRICARE A EMAILURILOR PERCLORVINILICE

Brevet R.S.R. Nr. 74021

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a emailurilor perclorvinilice destinate protecției anticorosive a suprafețelor metalice, a lemnului, zidăriei etc., în medii agresive.

Conform invenției se dizolvă sub agitare 1 parte de perclorvinil pigmentat cu un conținut de 50—60% pigment, în 2—2,5 părți amestec de solvenți (constituit din acetat de butil, toluen și acetonă) și 0,5—1 părți lac perclorvinilic și după dizolvarea completă se adaugă 1—2 părți liant alchidic și 0,1—0,2 părți plastifiant, părțile fiind exprimate în greutate.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că printr-o operație simplă (dizolvare), se obțin produse uniforme — ca dispersie, stabile în timp — ca nuanță și viscozitate, care asigură obținerea unor pelicule uniforme, cu grad de luciu mare și rezistență corespunzătoare.

Dosar nr.: 95015
Data înregistrării: 19.08.1978
Data publicării: 15.03.1981
Int. Cl.[2]: C0 9 D 3/74
Titular: Întreprinderea de lacuri și vopsele „Policolor"-București

PROCEDEU DE OBȚINERE A FIBRELOR CELULOZICE CU MODUL UMED RIDICAT

Brevet R.S.R. Nr. 73057

Invenția se referă la un procedeu de obținere a fibrelor celulozice cu modul umed ridicat.

În scopul îmbunătățirii calității fibrelor celulozice — conform invenției — procesul de alcalinizare durează 15—20 min, la o temperatură de 30—35°C, prematurarea alcalicelulozei are o durată de 3—5 h la 20°C, iar filarea se efectuează cu o întindere puternic negativă în filieră. Alcalinizarea și prematurarea continuă pînă la obținerea pentru o celuloză cu viscozitatea Tappi de circa 22 cP la un grad de polimerizare de 450—500. Ca materie primă se folosește viscoză cu 4,5—6,5% alfa-celuloză, la o viteză de tragere din baia de coagulare de 10—16 m/min. Diametrul orificiilor filierei este de 50—60 μ, iar raportul dintre vitezele de tragere a filamentelor și de extrudere prin filieră este de — 60 la — 80%.

Avantajul invenției constă în îmbunătățirea rezistenței fibrei în stare umedă și a elasticității sale, aceasta însemnînd îmbunătățirea capacității de prelucrare textilă a fibrei și creșterea valorii sale de întrebuințare.

Dosar nr. 79245
Data înregistrării: 20.06.1974
Data publicării: 05.03.1981
Int. Cl.[2]: D 01 F3/10
Titular: Combinatul de fibre artificiale-Brăila

PROCEDEU DE RETICULARE A POLIOLEFINELOR

Brevet R.S.R. Nr. 74490

Prezenta invenție se referă la un procedeu de reticulare a poliolefinelor.

Procedeul conform invenției constă în faptul că poliolefina se supun ereacției de reticulare cu o cantitate de 0,05—0,2% dialilmaleat la temperatura de 125—175°C în prezența unui peroxid și a unui antioxidant.

Aplicarea procedeului conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— se obține un produs cu un grad de reticulare mai mare;

— o creștere a vitezei de reticulare;

— o stabilitate dimensională mai bună.

Dosar nr. 93682
Data înregistrării: 31.03.1978
Data publicării: 30.05.1980
Int. Cl.[3]: C 08 F8/46
Titular: Combinatul petrochimic-Brazi, Ploiești

PROCEDEU DE RECUPERARE A STIRENULUI DIN DEȘEURI DE POLIMERI

Brevet R.S.R. Nr. 71349

Prezenta invenție se referă la un procedeu de recuperare a stirenului din deșeuri de polimeri și anume, deșeuri sub formă de amestecuri de stiren și polietilenă.

Procedeul conform invenției constă în faptul că deșeuri de polimeri constituite din polistiren și polietilenă, sub formă de ceară, în raporturi de 1/4—4/1, se descompun termic, la temperatura de 400—500°C, în prezența unui catalizator de CuO pe azbest.

Aplicarea procedeului conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— se poate elimina reziduul solid rezultat la descompunerea termică a deșeurilor de polistiren;

— se poate separa monomerul stirenic din produsele reacției de descompunere termică a amestecurilor de deșeuri care conțin polistiren;

— prin folosirea catalizatorului de CuO se obține conținutul mărit de stiren în produsele de descompunere.

Dosar nr. 91520
Data înregistrării: 02.09.1977
Data publicării: 28.03.1981
Int. Cl.[2]: C 08 F8/50
Titular: Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni",-Iași.

RADU RUSSU
MARIUS BARBUL
GABRIELA GHEORGHE
ILIE MUJA
ION BLIDIȘEL

Benzină din metanol. II

C.Z.665.633:547.261

În lucrarea de față se prezintă rezultatele experimentale obținute în studiul transformării catalitice a metanolului în benzină utilizînd un aluminosilicat cristalin de tip ZSM-5. Se trec în revistă mai multe tipuri de instalații experimentale și se comentează rezultatele obținute, cu referiri la conversie, randamente și tipuri de hidrocarburi obținute. Se fac de asemenea comentarii asupra stabilității în timp și la regenerare a catalizatorului.

The experimental results obtained by studying the catalytic conversion of methanol to gasoline by using a crystalline aluminosilicate type ZSM-5 are presented. Several types of experimental plants are reviewed and the obtained results are discussed with reference to conversion, yields and types of hydrocarbons obtained. Comments on the stability in time and the catalyst regeneration are also made.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании каталитического превращения метанола в бензин с применением кристаллического превращения метанола в бензин с применением кристаллического алюмосиликата типа ZSM-5. Сделан обзор ряда опытных установок и обсуждены достигнутые результаты, касающиеся конверсии, выходов и видов полученных углеводородов. Разъяснены также вопросы, связанные со стойкостью во времени и регенерационной устойчивостью катализатора.

Într-o notă anterioară [1] s-au prezentat informații din literatură, precum și considerentele economice și tehnologice referitoare la transformarea metanolului în benzină, prin procedee catalitice, utilizîndu-se catalizatori solizi de tip acid.

În această lucrare, după o scurtă trecere în revistă a catalizatorilor utilizați în proces, se prezintă rezultatele experimentale proprii obținute pe un catalizator cristalin de tip sită moleculară, denumit în literatură ZSM-5 [2, 3].

Primele rezultate în acest sens, respectiv obținerea de hidrocarburi din metanol pe cale catalitică, au fost menționate în 1962 [5], cînd Mattox a obținut olefine C_2-C_5 din deshidratarea metanolului pe zeolit de tip NaX. Aceste rezultate au fost apoi confirmate și de alți cercetători [4, 5]. Ulterior, Pearson [6], prin deshidratarea alcoolului metilic la o temperatură ridicată, pe P_2O_5, a obținut o gamă mai largă de hidrocarburi, între care și aromate substituite.

Un progres important s-a realizat prin descoperirea zeoliților de tip ZSM. Aceștia, datorită structurii poroase specifice, transformă în mod selectiv metanolul și alți compuși oxigenați în hidrocarburi [7]. În funcție de zeolitul utilizat, hidrocarburile pot fi în intervalul de fierbere al benzinei auto, olefinelor inferioare etc. Transformarea metanolului este totală, iar randamentul în produse utile este deosebit de ridicat.

După cum s-a mai menționat, pentru transformarea metanolului în benzină, s-a utilizat zeolit de tip ZSM-5. Structura acestuia, ilustrată în figura 1, conține o serie de cavități și pori care se înșiră de-a lungul planurilor 100 și 010, formînd canale sinusoi-

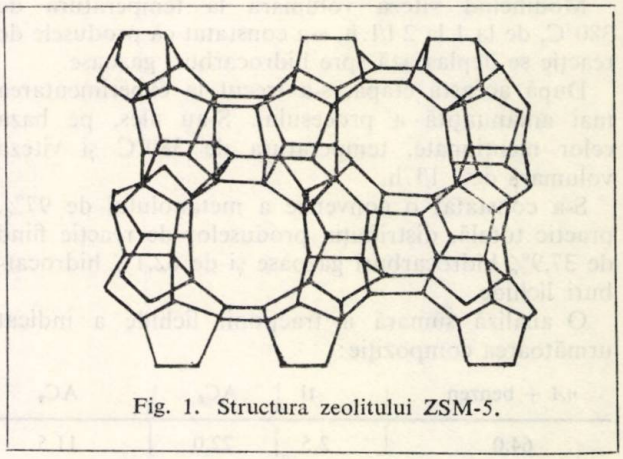


Fig. 1. Structura zeolitului ZSM-5.

Nota I a apărut în Rev. Chim. 32, nr. 2, 1981.

Dr. chim. RADU RUSSU, chim. MARIUS BARBUL, ing. GABRIELA GHEORGHE, dr. chim. ILIE MUJA și ing. ION BLIDIȘEL, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

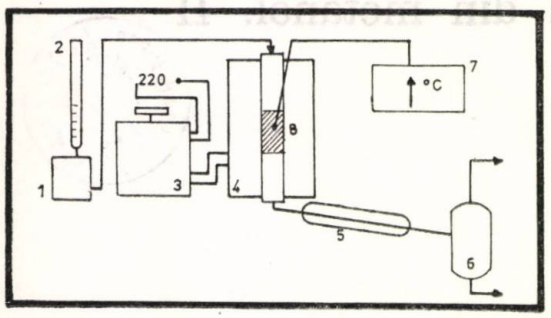


Fig. 2. Schema reactorului fără recirculare:
1 — pompa de alimentare; 2 — biureta cu materie primă; 3 — autotransformator reglabil; *4* — reactor cu încălzire; *5* — refrigerent; *6* — vas separator; *7* — indicator de temperatură; *8* — termocuplu.

dale. Spre deosebire de alţi zeoliţi, a căror structură se bazează pe inele de 6 atomi, ZSM-5 se caracterizează prin structuri inelare de cîte 5 atomi de siliciu. Astfel, structura porilor este cu totul specială, secţiunea lor fiind eliptică, înclinată, cu raza mare de 5,7 Å şi cu cea mică de 5,1 Å. În acest fel, în pori nu „încap" decît molecule mici, de tipul hidrocarburilor alifatice şi aromatice puţin ramificate, zeolitul de acest tip funcţionînd ca un catalizator cu selectivitate geometrică riguroasă.

Pentru studii preliminare de tatonare, s-a utilizat un reactor cu 15 cm³ catalizator (fig. 2), prevăzut cu termocuplu în strat, răcitor şi separator de produse. Granulaţia catalizatorului a fost de 0,69—1,0 mm, plasat pe o înălţime de 11,3 cm, între straturi de distanţare care la partea superioară au avut şi rolul de preîncălzitor, iar la partea inferioară, de răcitor. S-a lucrat la temperaturi între 350 şi 420°C, la viteze volumare de 1—3 l/l·h şi presiune atmosferică. Produsele de reacţie gazoase din separator au fost analizate cromatografic (pe Chromosorb P 30—60 mesh 20% gr, neopentilglicol succinat), în condiţii în care au fost efectuate şi analizele de hidrocarburi aromatice.

În primele experienţe s-a explorat domeniul de temperatură de 350—420°C, la presiune atmosferică. S-a constatat că la 350°C produsul de reacţie constă în principal din dimetileter şi apă, la 370—380°C, în separator apar 2 straturi, unul de dimetileter, alcool şi apă şi unul de hidrocarburi lichide, iar la 400—420°C produsul de reacţie constă, în principal, din apă şi hidrocarburi gazoase.

Modificînd viteza volumară la temperatura de 380°C, de la 1 la 2 l/l.h, s-a constatat că produsele de reacţie se deplasează spre hidrocarburi gazoase.

După această etapă, s-a trecut la experimentarea mai amănunţită a procesului. S-au ales, pe baza celor menţionate, temperatura de 380°C şi viteza volumară de 1 l/l.h.

S-a constatat o conversie a metanolului de 97%, practic totală, distribuţia produselor de reacţie fiind de 37,9% hidrocarburi gazoase şi de 62,1% hidrocarburi lichide.

O analiză sumară a fracţiunii lichide a indicat următoarea compoziţie:

nA + benzen	tl	AC_8	AC_9
64,0	2,5	22,0	11,5

rapoartele i/n $C_5 = 4{,}71$ i/n $C_6 = 9{,}07$
unde:
nA reprezintă nearomate;
tl — toluen;
AC_8 — aromatice cu 8 atomi de carbon;
AC_9 — aromatice cu 9 atomi de carbon.

Urmărind efectul temperaturii asupra concentraţiei hidrocarburilor aromatice, se constată o influenţă pozitivă, ilustrată astfel:

temperatura, °C	aromatice, % gr.
380	36
400	49,2
420	58,9

De asemenea, în condiţiile de reacţie, pe un catalizator proaspăt, s-a studiat evoluţia în timp a randamentului în hidrocarburi lichide faţă de conversie teoretică de 100%:

timp, h	randament, %
5	22
7	17
9	14,1
11	13,8

Analizînd fracţiunea lichidă, s-a constatat că în primele două ore, produsul de reacţie are circa 50% hidrocarburi aromatice. În timp, evoluţia se produce spre o scădere care la şase ore este de 36—40% gr.

Aceste rezultate, în ansamblul lor au arătat pe de o parte că în ceea ce priveşte catalizatorul, nu s-a găsit formula optimă, iar în ceea ce priveşte procesul, condiţiile de exploatare trebuie ameliorate.

Primul pas s-a făcut, ameliorînd catalizatorul din punctul de vedere al compoziţiei chimice. Pe noua formulă s-au obţinut următoarele rezultate, la 370—374°C şi viteză volumară 1 l/l·h.

timp, h	apă, % gr.	produse % faţă de teoretic, gr. hidrocarburi
5	98,5	39,2
7	97,3	35,5
9	113	39,5
11	113	48,6

Analizînd cromatografic, fracţiunea de hidrocarburi s-au obţinut următoarele rezultate (% gr):

*n*A	bz	tl	AC_8	AC_{9+}	rapoartele i/n $C_5 = 7{,}4$
21,0	3,3	18,2	35,0	22,5	i/n $C_6 = 20{,}4$

Analizînd mai în detaliu, s-au obţinut rezultatele:

*n*A	bz	tl	etbz + m + px	ox	stiren	AC_{9+}	duren
21,0	3,3	18,2	23,5	6,2	5,3	10,4	12,1

unde: etbz = etilbenzen; m + px = meta + paraxilen; ox = ortoxilen; AC_9 = aromate superioare.

Materialul experimental preliminar, prezentat mai înainte, a permis orientarea cercetărilor catalitice, a modului de separare şi de analiză a produselor. În etapa următoare, s-a trecut la un reactor cu 100 cm³ catalizator, care lucrează la o presiune de 15 bar.

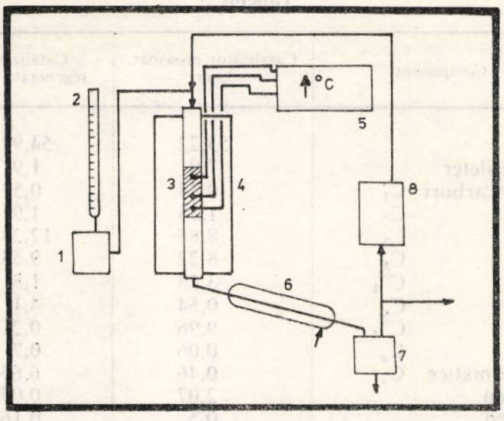


Fig. 3. Schema reactorului cu recirculare:
1—pompa de alimentare: *2*—biureta cu materia primă; *3*—reactor; *4*—termocuple; *5*—indicator regulator temperatură: *6*—refrigerent; 7 — vas separator; *8* — compresor de recirculare.

Schema de principiu a acestui reactor, prevăzut cu compresor de recirculare a gazelor, este ilustrată în figura 3.

Reactorul este prevăzut cu trei termocupluri pentru măsurarea temperaturii la intrarea și la ieșirea din stratul de catalizator.

Temperatura stratului de catalizator, la termocuplul din strat, a fost menținută la 375—380°C, astfel ca la termocuplul plasat la ieșirea din strat să nu fie mai mult de 400°C. Presiunea de lucru a fost de 15 bar, iar debitul de recirculare a produselor gazoase a fost de 1000 Nl/l materie primă.

S-au făcut mai multe experiențe de cîte 36 ore. În acest timp s-au prelevat probe de lichid și gaze la diferite intervale de timp, care s-au măsurat și s-au analizat.

Astfel, s-a constatat că menținerea temperaturii este foarte dificilă, reacția deplasîndu-se în strat ca un front de ardere. Bilanțurile efectuate la diferite intervale de timp, în general, s-au încheiat la valori de 95—98% (intrat = ieșit—calcul stoichiometric în greutate).

Din analiza compoziției gazelor recirculate (% gr) rezultă:

metan	1,7	
C_2	6,1	
C_3	39,3	$i\ C_4/nC_4 = 3{,}81$
C_4	30,6	$i\ C_5/nC_5 = 7{,}81$
C_4''	5,8	$i\ C_6/nC_6 = 10{,}95$
C_5	13,2	gr. moleculară medie 53,57
C_5''	0,9	unde C_4'' și C_5'' — hidrocarburi
C_6	2,4	nesaturate

În tabelul 1 se prezintă cîteva analize ale fracțiunii de hidrocarburi lichide, prelevate din jumătate în jumătate de oră (% gr).

Pentru hidrocarburile nearomatice raportul i/n = = 10, iar pentru cele aromatice, raportul orto/para = = 0,25.

În cele ce urmează (tabelul 2) se prezintă, de asemenea, un bilanț efectuat pe una dintre experiențele de 36 ore.

De asemenea, în figura 4 se prezintă o curbă a punctelor reale de fierbere (PRF) a fracțiunii de hidrocarburi lichide, inițial 41°C, final 240°C.

Tabelul 1

Proba	Ne-aromatice C_5^+	Hidrocarburi aromatice						
		bz	tl	C_8	st	C_9^+	duren	total
1	36,1	1,5	12,9	27,3	7,1	8,2	6,9	69,4
2	56,8	1,0	4,7	18,1	4,6	7,3	7,3	63,9
3	62,0	—	1,1	11,4	2,5	9,5	13,5	38,0
4	63,2	—	0,9	10,5	2,4	9,9	13,3	36,8
5	65,7	0,1	0,3	9,3	1,8	9,7	13,1	24,3
9	63,7	—	1,0	8,6	2,4	10,0	14,3	36,3
10	65,0	—	0,7	8,3	2,2	9,8	14,0	35
11	70,5	—	0,6	7,6	2,1	8,6	10,6	29,5
15	69	—	0,6	8,0	2,0	9,4	11	31
16	69	—	0,6	8,0	2,0	9,4	11	31
21	70,1	—	0,5	6,7	2,9	9,5	11,3	29,9
22	66,6	—	1,1	8,3	3,4	10,8	9,9	33,5
media 1—22	60,6	0,4	2,8	12,6	3,1	9,2	11,3	39,4

Tabelul 2

Introdus, %	Ieșit, %					
	gaze 100				hidrocarburi lichide 100	
metanol	apă	dimetil-eter	C_1—C_4	C_5^+	C_5^+	C_{1-4}
100	53,1	7,9	18,8	20,2	51,8	48,2

S-a considerat interesant să se efectueze o regenerare a catalizatorului, pentru a se vedea care este efectul acestei operații asupra performanțelor lui.

Regenerarea s-a condus la 450—500°C, în curent de azot, cu 1,5% oxigen. S-au urmărit temperatura și CO_2 în gaze. După ce frontul de temperatură mai ridicată a parcurs întregul strat de catalizator (urmărit cu termocupluri), s-a schimbat azotul cu aer și s-a mai continuat regenerarea timp de 4 ore, la 500°C.

După regenerare, s-a efectuat un nou set de experiențe, de cîte 12 ore, între ele, catalizatorul rămînînd la temperatura de 375—380° pe timpul nopții, între cicluri.

Din acest set de experiențe, în tabelul 3 se prezintă cîteva analize ale fracțiunii lichide.

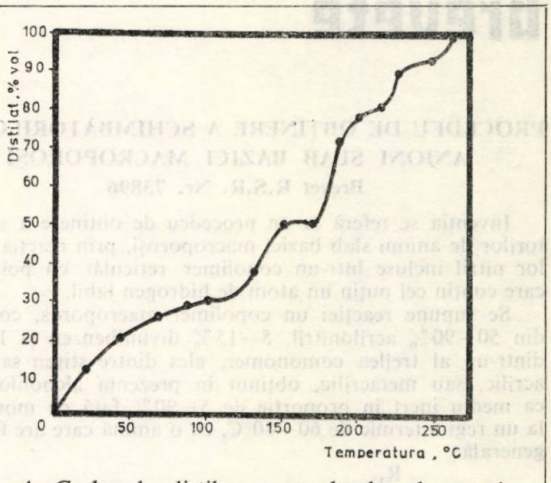


Fig. 4. Curba de distilare a produselor de reacție (benzina).

Tabelul 3

Proba nr.	Nearomatice C_5^+	Hidrocarburi aromatice					
		bz	tl	AC_8	st	C_9^+	Duren
1	35,4	2,0	7,4	28,2	6,4	12,5	10,1
2	45,7	0,8	2,8	16,9	4,9	13,7	15,2
5	61,6	0,3	0,8	9,5	2,3	11,0	14,5
7	63,3	0,2	0,5	8,4	2,3	11,0	14,3
9	65,4	0,1	0,4	6,9	1,7	10,6	14,9

Tabelul 4

Introdus, %	Ieşit, %					
metanol	gaze 100				hidrocarburi lichide 100	
	apă	dimetileter	C_1—C_4	C_5^+	C_5^+	C_{1-4}
100	54,7	2,0	2—6	17,3	40	60

Acelaşi bilanţ de fracţiuni lichide şi gazoase, efectuat la produsele de reacţie, realizat după regenerarea catalizatorului se prezintă ca în tabelul 4. Se mai dă, în mod comparativ, compoziţia procentuală a produselor de reacţie obţinute la trecerea metanolului direct pe catalizator şi pe acelaşi catalizator după regenerare (tabelul 5).

Rezultatele experimentale prezentate arată că transformarea metanolului în benzină este posibilă, în condiţiile utilizării unui catalizator zeolitic de tip ZSM. Studiul condiţiilor de reacţie, cît şi al evoluţiei în timp şi după regenerare a performanţelor catalitice a arătat, pe lîngă rezultatele pozitive, că mai sînt aspecte de luat în considerare, atît în ceea ce priveşte procesul catalitic propriu-zis (construcţia reactorului), cît şi catalizatorul, care se pare că nu este încă în forma optimă. De asemenea, este necesară abordarea şi a altor aspecte legate de transformarea metanolului

Tabelul 5

Componenţi		Catalizator proaspăt, % gr.	Catalizator regenerat, % gr.
Apă		53,22	54,94
Dimetileter		7,9	1,9
Hidrocarburi	C_1	0,38	0,53
	C_2	1,38	1,9
	C_3	8,88	12,24
	C_4	8,22	9,53
	C''_4	3,18	1,8
	C_6	0,54	4,1
	C''_5	9,96	0,2
	C_6	0,06	0,7
Nearomatice	C_5^+	0,46	6,65
Benzen		2,07	0,05
Toluen		0,5	0,16
			1,34
Aromatice	C_8	1,2	0,36
Stiren		0,3	1,5
Aromatice	C_9^+		
Duren		1,85	2,0

în benzină, respectiv încercarea benzinei în motoare, pentru caracterizarea produselor de reacţie şi din punctul de vedere al cifrei octanice. Obţinerea unei benzine compatibile cu motoarele auto, eventual chiar obţinerea unei benzine superioare în condiţii cît mai economice, constituie, de fapt, scopul acestei cercetări.

Bibliografie

1. COCIAŞU, C., MUJA, I. RUSSU, R., GEORGHE, G. Rev. Chim. 32, nr. 2, 1981
2. ANDERSON, J. R., FOGER, T. J. Catalysis 58, 1979, p. 114.
3. DOROUANE, E. J. Catalysis 53, 1978, p. 40.
4. CHANG, C. D. IEC Proc. Des. Der. 17, nr. 3, 1978, p. 25.
5. HEIBA, E. I. J. Catal. 3, 1964, p. 471.
6. PEARSON, D. R. J. Chem. Soc. Chem. Com. 1974, p. 397.
7. MEISEL, S. L. Chem. Tech., 6, 1976, p. 86.

Intrat în redacţie: 25.VII.1981

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A SCHIMBĂTORILOR DE ANIONI SLAB BAZICI MACROPOROŞI

Brevet R.S.R. Nr. 73896

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a schimbătorilor de anioni slab bazici macroporoşi, prin reacţia grupelor nitril incluse într-un copolimer reticulat cu poliamine, care conţin cel puţin un atom de hidrogen labil.

Se supune reacţiei un copolimer macroporos, constituit din 50—90% acrilonitril, 5—15% divinilbenzen şi 1—30% dintr-un al treilea comonomer, ales dintre stiren sau ester acrilic, sau metacrilic, obţinut în prezenţa alcoolilor graşi ca mediu inert în proporţie de 5—90% faţă de monomeri, la un regim termic de 60—80°C, cu o amină care are formula generală:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!\rangle N-(CH_2-CH_2-NH)_n-R_3$$

în care, $n = 2$ sau 3; R_1, R_2, R_3 = radicali alchil, identici sau diferiţi cu 1 la 3 atomi de carbon sau atomi de hidrogen. Raportul reactanţilor este de 3—8 mol amină/1 mol nitril şi cu o cantitate cel puţin echimoleculară de apă faţă de nitril, la o temperatură 100—180°C pînă la încetarea degajării de amoniac.

Avantajele invenţiei sînt următoarele:

— se reduce gradul de toxicitate al procedeului prin evitarea fazei de clormetilare;

— nu se utilizează solvenţi organici;

— schimbătorii obţinuţi au rezistenţă mecanică superioară.

Dosar nr.: 92833 Int. Cl².: C 08 F 220/44
Data înregistrării: 06.01.1978 Titular: Combinatul chimic,
Data publicării: 30.03.1980 Municipiul Victoria

TRAIAN CHIRILĂ

4-Aciloximetil-1,3-dioxolani. Metode de sinteză; analiză structurală prin spectrometria de vibrație—rotație

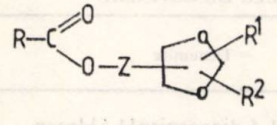
C.Z. 547.444

După ce se prezintă o scurtă introducere în chimia de sinteză a esterilor alcoolilor heterociclici acetalici (cetalici), în special de tip 1,3-dioxolanic, în lucrare se raportează sinteza a șase 4-aciloximetil-1,3-dioxolani, 2,2-disubstituiți noi. Obținerea lor s-a realizat prin trei metode, care sînt discutate comparativ. Compușii au fost complet caracterizați prin analize uzuale și prin spectrometrie în infraroșu. Spectrele sprijină structura de cetali ciclici și esteri ai compușilor sintetizați.

A short introduction in the synthetic chemistry of esters of heterocyclic acetalic (ketalic) alcohols, especially of 1,3-dioxolane type, is made. Six new 2,2-disubstituted 4-acyloxymethyl-1,3-dioxolanes were obtained by three methods and a comparative experimental view on these methods is made. The compounds were completely analysed and also they were investigated by infrared spectrometry, mainly in the specific region 900—1200 cm^{-1}. The spectra support a cycloketal-ester structure.

После краткого введения в химию синтеза эфиров ацетальных (кетальных) гетероциклических спиртов, в частности 1,3-диоксоланового типа, в работе описывается синтез шести новых 2,2-двухзамещенных 4-ациклоксиметил-1,3-диоксоланов. Их получение реализовано тремя методами, которые сравниваются между собой. Полученные соединения полностью охарактеризовались обычными анализами и ИК — спектрометрией. Спектры подтверждают эфирную и цикло-кетальную структуру синтезированных соединений.

Într-o lucrare precedentă [1], încercîndu-se o sistematizare a tipurilor de esteri ciclo(a)cetalici, s-a arătat că posibilitatea cea mai comodă pentru obținerea esterilor de tipul (I) constă în esterificarea 1,3-dioxolanilor substituiți cu grupe purtătoare de funcțiune hidroxil.



I, Z=$(CR^3R^4)_n$; n=0,1,2,...

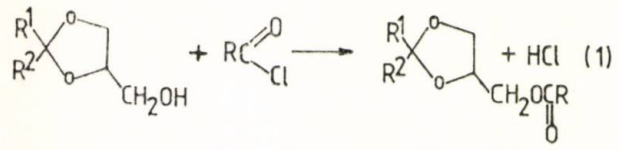
Astfel de esterificări au fost realizate prin reacția dintre acetalii (cetalii) ciclici cu substituenți hidroxilați și cloruri de acil în piridină [2—11] sau în chinolină [12], precum și prin reacția dintre alcoolii respectivi și anhidridele acide în piridină [13—15] sau în prezența acetatului de sodiu [16]. Deși heterociclurile acetalice (cetalice) sînt *extrem de instabile în condiții hidrolitice acide*, s-a raportat totuși esterificarea directă cu acizi carboxilici în prezența catalizatorilor (acid clorhidric uscat [17], acid *p*-toluensulfonic [18], oxid de zinc [19, 20]) sau în condiții necatalitice, dar la temperaturi ridicate [21—26], esterificarea cu anhidride acide fără agent de captare a acidului format [26], precum și transesterificarea [27]. S-a comunicat chiar și esterificarea directă a acetalilor (cetalilor) ciclici hidroxilați, cu acid azotic [28]. Din punct de vedere cinetic și mecanistic, aceste procese nu ridică probleme deosebite, întrucît reactivitatea grupelor hidroxil substituite la heterociclurile respective se menține normală, după cum s-a constatat și în alte reacții [29—32]. În cîteva situații speciale, determinate de prezența suplimentară a anumitor substituenți, aceste grupe pot participa, totuși, la reacții neuzuale [33, 34].

În afara acestor reacții de esterificare propriu-zisă, literatura mai menționează cîteva reacții cu caracter mai particular, care conduc de asemenea la esterii (I) [35—39].

Ing. TRAIAN CHIRILĂ, ICECHIM — București. Centrul de cercetări pentru materiale plastice. Laboratorul „Solventul" — Timișoara.

Esterificarea 4-hidroximetil-1,3-dioxolanilor

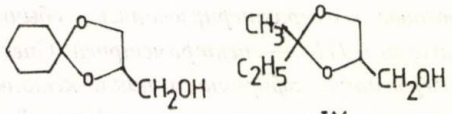
Pentru a se obține derivații (I) ($R^3 = R^4 = H$; $n = 1$) cu grupa $RCOOZ$ — grefată la atomul C (4) al heterociclului, apare evident că ruta cea mai facilă o constituie esterificarea 4-hidroximetil-1,3-dioxolanilor. În acest scop, în lucrare s-a preferat reacția de alcooliză a clorurilor de acil:



(1)

Această opțiune s-a impus dată fiind cunoscută sensibilitatea ciclurilor acetalice (cetalice) față de condițiile hidrolitice acide care intervin în cazul unei esterificări obișnuite cu acizi carboxilici în cataliză acidă. Mediul acid este furnizat, în aceste circumstanțe, fie de către catalizator, fie — dacă lipsește — de către acidul carboxilic. Apa formată în reacția de esterificare poate determina scindarea hidrolitică a ciclului din molecula alcoolului, chiar dacă această apă este rapid eliminată din sistem printr-un mijloc uzual (de exemplu, ca azeotrop cu un solvent inert). Ca rezultat, randamentele sînt mici și se formează un număr mare de produse secundare.

Alcooliza clorurilor de acil s-a dovedit a fi o metodă selectivă, care evită dezavantajele menționate și care, în cadrul acestei lucrări, a permis obținerea esterilor (II)—(VII) (tabelul 1) cu randamente acceptabile. 4-Hidroximetil-1,3-dioxolanii (VIII) și (IX),



VIII IX

supuși esterificării, au fost obținuți prin cetalizarea ciclohexanonei, respectiv a 2-butanonei, cu glicerină; studiul lor a constituit obiectul altor lucrări [40—42].

Pentru a sintetiza acești esteri, s-a folosit varianta în piridină (Einhorn) [43—45], care prezintă aplicabilitate generală. Randamentele date în tabelul 1 se referă la această variantă.

O atenție deosebită a trebuit să se acorde prelucrării produselor după sinteză. Piridina remanentă nu poate fi eliminată în modul obișnuit prin spălare cu soluții apoase acide, întrucît un astfel de tratament ar duce la hidroliza părții ciclo(a)cetalice din molecula esterului. În consecință, spălările succesive au fost efectuate cu soluții slab alcaline, iar piridina rămasă în produs și după această operație s-a eliminat prin distilare ulterioară.

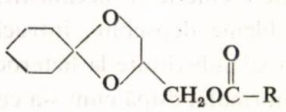
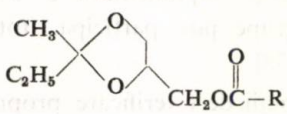
Însuși numărul mare de spălări, necesare pentru o eliminare avansată a piridinei, constituie dezavantajul principal al variantei Einhorn în cazul aplicării ei la 4-hidroximetil-1,3-dioxolani. Din acest motiv, au fost luate în studiu și alte variante de alcooliză a clorurilor de acil.

Varianta Schotten-Baumann, în soluție apoasă alcalină [46—49], s-a putut aplica numai pentru sinteza esterului (VII), pentru că alcoolul (VIII) este insolubil în apă și, pe de altă parte, clorurile de acetil, propionil și butanoil reacționează cu apa mai repede decît cu alcoolii. Astfel, condiția esențială pentru reușita acestui procedeu (posibilitatea ca reacția să se petreacă la interfața dintre cele două faze neomogene, adică faza apoasă alcalină care conține dizolvat alcoolul și faza organică formată din clorura de acil) nu este îndeplinită decît în cazul alcoolului (IX) și al clorurii de benzoil. Parametrul cel mai important de urmărit în cazul acestei variante îl constituie *p*H-ul amestecului de reacție, care nu trebuie să scadă sub valoarea 6,5, din motive evidente de protejare a ciclului cetalic. Deși a permis evitarea lucrului cu piridina, varianta Schotten-Baumann este limitată ca domeniu de utilizare și nu a oferit un randament mai bun în cazul singurului ester sintetizat în acest mod (70,5%).

Atenția a fost îndreptată și asupra reacției clorurilor de acil cu alcoxizii de sodiu ai alcoolilor (VIII)și (IX). Deși cunoscută de multă vreme [50, 51], reacția dintre clorurile de acil și alcoxizii metalelor alcaline a fost în general rar folosită în scopuri sintetice [52—55] și puțin investigată din punct de vedere cinetic [56]. S-a constatat că oferă randamente bune [55] și viteze

Tabelul 1

4-ACILOXIMETIL-1,3-DIOXOLANII SINTETIZAȚI ȘI RANDAMENTELE DE OBȚINERE

Structură		Compus*	Denumire	Randament,** %
Formulă	Substituent R			
	CH_3	(II)	2-acetoximetil-1,4-dioxaspiro[4,5]decan	73,6
	fenil	(III)	2-benzoiloximetil-1,4-dioxaspiro[4,5]decan	55,8
	CH_3	(IV)	2-metil-2-etil-4-acetoximetil-1,3-dioxolan	67,1
	C_2H_5	(V)	2-metil-2-etil-4-propioniloximetil-1,3-dioxolan	56,3
	C_3H_8	(VI)	2-metil-2-etil-4-butanoiloximetil-1,3-dioxolan	62,4
	fenil	(VII)	2-metil-2-etil-4-benzoiloximetil-1,3-dioxolan	81,0

* Nici unul din compuși nu a mai fost menționat în literatură.
** Randamentele sînt calculate după toate operațiile de purificare și reprezintă valorile maxime obținute în fiecare serie de sinteze, prin varianta Einhorn.

de reacție mari [56], însă necesită o fază în plus — sodarea alcoolului implicat. Prin această variantă au fost sintetizați esterii (II), (IV), (V) și (VI). S-au remarcat următoarele aspecte:

— alcoxizii (VIII)-Na și (IX)-Na se formează ușor, în condiții obișnuite de sodare, dar sînt necesare cantități mari de solvent inert pentru a evita formarea gelurilor;

— pentru a realiza o sodare cît mai completă, se lucrează cu exces de sodiu, care în final trebuie înlăturat prin decantare, deoarece sodiul poate cauza reacții secundare în fazele ulterioare;

— reacția dintre alcoxizi și clorurile de acil este foarte exotermă, și dacă nu se asigură o răcire eficace a pereților exteriori ai balonului de reacție, au loc pierderi de clorură de acil prin volatilizare;

— în general, randamentele au fost cu puțin mai mici decît în cazul variantei Einhorn (II: 66,7%; IV: 62,5%; V: 51,0%; VI: 54,7%; a se compara cu cele date în tabelul 1);

— față de celelalte două variante utilizate, varianta cu alcoxid prezintă avantajul incontestabil al asigurării unui *p*H alcalin în toate fazele sintezei, precum și al unui număr mai redus de operații de prelucrare a produselor.

Partea experimentală

Materii prime: Proveniența clorurilor de acil folosite este: clorura de acetil — Carlo Erba; clorura de propionil și de butiril — Merck; clorura de benzoil — Austranal. Dintre celelalte materiale folosite, cu excepția piridinei (Fluka), sodiului (produs tehnic U.R.S.S.) și a hidroxidului de potasiu (Chemapol), toate au fost furnizate de „Reactivul".

Sinteza compușilor (II)) — (VII) prin varianta Einhorn

Într-un balon de 2 l, prevăzut cu agitator, două pîlnii de picurare, termometru și refrigerent Liebig, se introduc 4—5 moli piridină. Balonul este răcit în exterior (criostat sau amestec de gheață și clorură de sodiu).

În funcție de compușii care se obțin, adică (II), (III) (din VIII) sau (IV)—(VII) (din IX), în cele două pîlnii alcoolii se introduc diferențiat cantitativ; astfel, într-una din pîlnii se introduc 2 moli (VIII) dizolvat în 2 moli piridină, iar în cealaltă, 2,3—2,5 moli clorură de acil. Corespunzător, pentru sinteza celorlalți esteri, alcoolul (IX) se introduce în exces (2,0—2,1 moli dizolvat în 2 moli piridină într-una din pîlnii), față de clorura de acil (1,8 mol în cea de-a doua pîlnie). Rațiunea acestei diferențieri constă în asigurarea consumului integral al unuia dintre reactanți: alcoolul (IX) fiind solubil în apă, surplusul rămas nereacționat după consumarea partenerului de reacție se dizolvă în fazele apoase de la spălare și nu deranjează prelucrarea ulterioară; alcoolul (VIII), insolubil în apă, este consumat integral în reacție prin excesul de clorură de acil, al cărei surplus trece în final în fazele apoase sub forma sărurilor alcaline.

Se pornește agitarea, și cînd temperatura piridinei din balon a atins circa —15°C, se începe picurarea materialului din cele două pîlnii, simultan. Durata totală a adăugării este de 1,5—2 h, timp în care este necesară o agitare foarte eficace, iar temperatura nu trebuie să depășească +10°C. După terminarea adăugării, se mai agită amestecul timp de o oră la rece, iar apoi amestecul se încălzește pînă la 65—70°C, menținîndu-se la această temperatură timp de 2—3 ore. De obicei, în această fază, amestecul de reacție dobîndește o coloratie brună sau roșcată.

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE 4-ACILOXIMETIL-1,3-DIOXOLANILOR SINTETIZAȚI

Compus*	P. f., °C/mm Hg	n_D^{25}**	d_4^{25}***, g/cm³	Analiză elementară găsit****, % C	Analiză elementară găsit****, % H	Analiză elementară calculat, % C	Analiză elementară calculat, % H	Indice de saponificare, mg KOH/g găsit*****	Indice de saponificare, mg KOH/g calculat
(II)	118—119/5 120—122/6—7	1,4505	1,1006	61,32	8,76	61,66	8,47	263,6	261,87
(III)	176—180/4—5	1,5184	1,1355	68,69	7,58	69,54	7,29	201,5	203,05
(IV)	70—72/3,5—4 83—84/6—7 91—92/8	1,4300	1,0496	57,64	8,92	57,43	8,57	301,6	298,10
(V)	72,5—74/2—2,5	1,4310	1,0256	59,02	9,43	59,38	8,97	276,0	277,42
(VI)	76—78/2—3	1,4322	1,0084	61,02	9,65	61,08	9,32	259,0	259,43
(VII)	139—141/3—4 136,5—137/2,5	1,5009	1,1025	67,45	7,24	67,18	7,25	222,4	224,17

* Formulele sînt date în tabelul 1.
** Refractometru Abbe (VEB Zeiss Jena), la 25±0,2°C.
*** Picnometru (10 cm³) cu termometru; media a 2 determinări la 25±0,5°C.
**** Aparat Perkin-Elmer Model 240B, cu calculator programabil Tektronix Model 31,
***** Metoda Koettstorfer („Organic Analysis", Mitchell-Kolthoff-Proskauer-Weissberger, vol .II, Interscience, New York, 1954, p. 21—27); media a 4 determinări.

După răcirea la temperatură ambiantă, în balon se introduc 800 ml soluție de 5—10% carbonat de sodiu și, după dispariția oricărui fragment solid, întregul conținut al balonului se transvazează într-o pîlnie de separare corespunzătoare. Esterii de joasă densitate (IV—VI) se vor separa la partea superioară și, în continuare, pentru extracțiile din faza apoasă se va folosi eter etilic. Porțiunile organice reunite se vor spăla foarte bine cu soluție de 5% bicarbonat de sodiu (200—300 ml). Esterii cu densitate mai mare decît a apei (II, III și VII) se vor separa la partea inferioară, iar extracțiile se vor face cu cloroform, pentru spălări folosindu-se aceeași soluție de bicarbonat de sodiu.

Porțiunile organice rezultate se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează, iar solventul și piridina se elimină prin distilare la presiune atmosferică. Concentratele obținute se distilă apoi sub vid, folosindu-se coloane Vigreux (⌀ = 25—30 mm, lungime: 50—100 cm). Caracterizarea produselor pure este dată în tabelul 2.

Sinteza 2-metil-2-etil-4-benzoiloximetil-1,3-dioxolanului (VII) prin varianta Schotten-Baumann

Sinteza se realizează într-o instalație identică cu cea descrisă anterior. În balonul de reacție se introduc 2 moli clorură de benzoil. Separat, la o soluție obținută prin dizolvarea a 120—150 g hidroxid de potasiu în 800 ml apă, se adaugă 2,15 moli 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan (IX) și se omogenizează. Acest amestec se răcește și se introduce într-una din pîlniile de picurare. În cealaltă pîlnie se introduc 50 ml soluție 25% hidroxid de potasiu. Cînd temperatura în balon a ajuns la —5°C, se începe picurarea soluției alcoolului (IX) din prima pîlnie, agitîndu-se conținutul balonului. În toată perioada adăugării, se urmărește ca temperatura să nu depășească +10°C, iar *p*H-ul să nu coboare sub valoarea 6,5. Ori de cîte ori *p*H-ul scade sub această valoare, se adaugă cîțiva mililitri din soluția de 25% hidroxid de potasiu și se mărește, cu atenție, viteza de picurare a soluției alcoolului (IX). Controlul *p*H-ului se face cu hîrtie indicator, o dată la 20—30 min. sau dacă se sesizează miros de acid clorhidric. Aceste operații se repetă, după cum apare necesitatea lor, pînă cînd, după 4—5 ore, întregul conținut al pîlniei cu soluția alcoolică a fost introdus în balon. În final, cînd nu se mai poate sesiza miros de acid clorhidric sau de clorură de benzoil, amestecul trebuie să fie slab alcalin (*p*H = 7,5). Nu se recomandă valori finale mai mari, întrucît poate interveni reacția de saponificare a funcțiunii ester.

Se încălzește apoi amestecul, astfel încît în 2—3 ore să se ajungă la maximum 70°C. În timpul încălzirii se urmărește *p*H-ul în modul descris, ajustîndu-se la valori între 6,5 și 7. După răcire la temperatura ambiantă, amestecul se transvazează într-o pîlnie de separare corespunzătoare, în care se mai introduc 100 ml soluție saturată de clorură de sodiu. După prima separare, faza organică (superioară) se dizolvă în 500 ml eter etilic; această soluție se spală apoi de 2—3 ori cu cîte 200 ml soluție de 5% bicarbonat de sodiu și o dată cu 300 ml apă distilată. Produsul se prelucrează în modul descris.

Sinteza compușilor (II), (IV)—(VI) prin varianta cu alcoxid

Într-un balon prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare și refrigerent Liebig, se introduc 700 ml xilen (fie un izomer, fie amestec) și un atomgram de sodiu tăiat mărunt. Agitîndu-se intens, se încălzește conținutul pînă cînd toată cantitatea de sodiu se topește (99—101°C) și se prezintă sub formă perlată. În pîlnia de picurare se introduce 0,56 mol alcool (VIII) sau (IX) și se adaugă treptat, evitîndu-se o reacție prea violentă. În circa o oră, întreaga cantitate a fost adăugată, după care se încălzește amestecul la reflux (135—138°C), menținîndu-se încă o oră la fierbere. Se lasă apoi să se răcească pînă la 50—55°C, cînd soluția limpede, ușor gălbuie, se introduce într-un alt balon corespunzător, prevăzut cu aceleași accesorii, decantîndu-se atent sodiul nereacționat. La 50°C, se începe introducerea clorurii de acil (0,5 mol) din pîlnia de picurare. În circa o oră, se introduce toată clorura de acil, încet, răcindu-se cu curent de aer sau cu apă suprafața exterioară a balonului, astfel încît în final temperatura să nu depășească 70—95°C (în funcție de volatilitatea clorurii de acil). În această fază, se constată apariția precipitatului fin de clorură de sodiu. Amestecul se mai menține la cald timp de încă o oră.

După răcirea la temperatură ambiantă, se introduc în balon 500 ml apă și se agită pînă la dizolvarea completă a clorurii de sodiu formate. Faza organică se separă la partea superioară a unei pîlnii de separare. După spălările ei cu soluție de 5% bicarbonat de sodiu și cu apă distilată, prelucrarea se realizează în modul descris.

Analiza structurală. Spectre de vibrație—rotație

Spectrele în IR ale esterilor sintetizați au fost înregistrate cu un aparat Specord 71 IR (VEB Zeiss Jena), în film lichid (NaCl).

Existența unui număr mare de benzi în regiunea 900—1200 cm^{-1}, care, după cum s-a arătat, este specifică pentru ciclurile acetalice (cetalice) [40, 57—66], confirmă structura atribuită acestor compuși. În tabelul 3 se dau numerele de undă pentru benzile ce apar în această regiune foarte caracteristică.

Din păcate, studiul amprentei eter-cetalice (tabelul 3) nu duce la alte concluzii importante. Se remarcă asemănarea regiunilor respective în cazul celor doi esteri (II) și (III), proveniți de la alcoolul (VIII). În cazul esterilor proveniți de la alcoolul (IX), se constată că acetatul (IV) prezintă o regiune foarte bogată în benzi, deosebită de cea corespunzătoare propionatului (V) și butiratului (VI) (care prezintă amprente aproape identice, sărace în benzi), dar asemănătoare cu cea corespunzătoare benzoatului (VII).

Restul regiunilor spectrale prezintă, în general, o mare asemănare cu cele din spectrele compușilor părinte (VIII) și (IX) [40], fiind ușor de atribuit și confirmînd structura esterilor sintetizați.

O bandă semnificativă care apare în spectrele acestor esteri este banda foarte intensă a grupei carbonil din funcțiunea ester, situată astfel (cm^{-1}):

(II): 1747; (III): 1717; (IV)—(VI): 1750; (VII): 1730.

Tabelul 3

BENZILE CARACTERISTICE DIN REGIUNEA 900—1200 cm^{-1} ÎN SPECTRELE COMPUȘILOR (II) — (VII)

Compus *	Benzi caracteristice **, $\bar{\upsilon}$, cm^{-1}
(II)	911 *m*; 926,5 *m*; 940 *m*; 982,5 *s*; 1046,5 *i*; 1072 *m*; 1105 *i*; 1121 *i, u*; 1147 *s*; 1166,5 *m*
(III)	904 *m*; 917 *i*; 933 *i*; 968 *m*; 1021 *fi*; 1036 *i*; 1066 *fi*; 1100 *fi*; 1140 *i, u*; 1169 *i*
(IV)	908 *m, u*; 925 *s, u*; 950 *m*; 970 *s, u*; 988 *m, u*; 1040—1066 *fi, l*; 1086 *fi*; 1143 *i*; 1160 *i, u*; 1196 *fi*
(V)	950 *s*; 973 *fs*; 1025 *m*; 1042 *m*; 1065 *i*; 1086 *fi*; 1145 *m, u*
(VI)	950 *s*; 1005 *m*; 1045 *m, u*; 1067 *i*; 1090 *fi*; 1145 *i, u*
(VII)	945 *s*; 968 *fs*; 1000 *fs*; 1038 *m*; 1070 *i*; 1086 *i*; 1135 *m, u*; 1155 *s, u*; 1192 *m*

* Formulele sînt date în tabelul 1.
** Prescurtările folosite au următoarele semnificații: *s* — slab, *m* — mediu, *i* — intens, *l* — bandă largă, *u* — umăr, *f* — foarte.

Se observă, după cum era de așteptat [67], frecvențele mai joase ale acestei benzi în esterii aromatici (III) și (VII), comparativ cu esterii alifatici monocarboxilici (II), (IV)—(VI).

Aproape toate vibrațiile cuplate ale legăturilor C—O și O—R din grupa eter a funcțiunii ester sînt mascate prin suprapunerea într-o mare măsură cu benzile amprentei eter-cetalice (900—1200 cm^{-1}). Totuși, prin analiza comparativă cu spectrele precursorilor (VIII) și (IX) [40], s-a dedus că următoarele benzi nu pot fi atribuite decît vibrațiilor eterice menționate (ca urmare, nu au mai fost incluse în tabelul 3):

(II): 1233 *fi* (se suprapune cu una din benzile $\delta CH_2 w$ sau $\delta CH_2 t$);
(III): 1160 *fi*; 1266 *fi*; 1311 *i*;
(IV): 1220—1260 *fi*, bandă largă (suprapusă cu banda $\delta CH_2 w$); 1305 *m,u*;
(V): 1182—1195 *fi*, bandă largă (suprapusă cu o bandă eter-cetalică); 1255 *m,u*; 1275 *s,u*;
(VI): 1180 *fi* (suprapusă cu o bandă eter-cetalică); 1252 *i* (suprapusă cu o bandă $\delta CH_2 w$); 1308 *m,u*;
(VII): 1111 *i*; 1178 *m*; 1215 *s,u*; 1275 *fi* (probabil suprapusă cu o bandă $\delta CH_2 w$).

În cei doi benzoați sintetizați, se mai poate observa apariția benzilor caracteristice benzenului monosubstituit (tabelul 4).

Tabelul 4

BENZI CARACTERISTICE ÎN BENZOAȚII (III) ȘI (VII) (cm^{-1})

Compus	Vibrații de deformație		Vibrații de valență $\nu C—C$
	în afara planului $\gamma C—H$	de inel $\varphi C—C$	
(III)	706 *fi*	682,5 *m*	1489 *s*; 1580 *m*; 1595 *i*
(VII)	710 *fi*	685 *s*	1495 *fs*; 1588 *fs*; 1607 *s*

Concluzii

Abordarea chimiei esterilor 4-hidroximetil-1,3-dioxolanilor, începută în acest studiu, a presupus, în primul rînd, rezolvarea unor aspecte sintetice, prin folosirea unor variante de esterificare care să evite descompunerea ciclului cetalic, foarte sensibil față de hidroliza acidă. Analiza structurală prin spectrometria în infraroșu a confirmat structura presupusă, fără a releva, însă, aspecte mai intime legate de conformația și diastereoizometria acestor compuși. Investigațiile prin spectrometria de rezonanță magnetică protonică, propuse pentru o lucrare viitoare, vor elucida multe din aceste probleme.

Bibliografie

1. CHIRILĂ, T., Rev. Chim., **28**, 1977, p. 730.
2. READ, J., J. Chem. Soc., **101**, 1912, p. 2090; Chem. Zentr., **I**,1913,, p. 601.
3. TĂNĂSESCU, I. și MACOVSKI, E., Bull. soc. chim. France [4], **45**, 1929, p. 1022.
4. TĂNĂSESCU, I. și MACOVSKI, E., Bull. soc. chim. France [4], **51**, 1932, p. 1556.
5. HILL, H. S. și HIBBERT, H., J. Am. Chem. Soc., **45**, 1923, p. 3108, 3117;, Chem. Zentr., **I**, 1924, p. 2509.
6. HILL H. S., HILL, A. C. și HIBBERT, H., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1928, p. 2242; Chem. Abstr., **22**, 1928, 3132.
7. HIBBERT, H. și STURROCK, M. G., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1928, p. 3374; Chem. Zentr., **I**, 1929, p. 632.
8. HIBBERT, H. și CARTER, N. M., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1928, p. 3376; Chem. Zentr., **I**, 1929, p. 632.
9. HIBBERT, H. și CARTER, N. M., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1928, p. 3120; Chem. Zentr., **I**, 1929, p. 378.
10. GELAS, J. și TEPPAZ-MISSON, M., Compt. rend., **271**, 1970, p. 218.
11. GELAS, J., Bull. soc. chim. France, **1970**, p. 2349.
12. FISCHER, E., BERGMANN, M. și BÄRWIND, H., Ber. deut. chem. Ges., **53**, 1920, p. 1589; Chem. Zentr., **III**, 1920, p. 825.
13. VERKADE, P. E. și VAN ROON, J. D., Rec. trav. chim., **61**, 1942, p. 831; Chem. Zentr., **I**, 1943, p. 1768.
14. PAUL, R. și TCHELITCHEFF, S., Bull. soc. chim. France, 1948, p. 197.
15. KNOBLICH, J. M., SUGIHARA, J. M. și YAMAZAKI, T., J. Org. Chem., **36**, 1971, p. 3407.
16. WOLFROM, M. L., DIWADKAR, A. B., GELAS, J. și HORTON, D., Carbohydrate Research, **35**, 1974, p. 87.
17. SCHERING, E., Brevet Germ. 163518, 1904; Chem. Zentr., **II**, 1905, p. 1476.
18. KHAIKINA, M. B. și VINOKUROV, D. M., Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., **9**, 1966, p. 418; Chem. Abstr., **66**, 1967, 10536.
18. MASHKIN, B. I., RATKEVICH, L. I. și PODLESNYI, N. K., Prom-st. Sint. Kauch., **1978**, p. 3; Chem. Abstr., **89**, 1978. 130207.
20. RATKEVICH, L. I., MASHKIN, B. I. și ROMANKOV, V. A., Neftepererab. Neftekhim. (Moskva), **1978**, p. 34; Chem. Abstr., **89**, 1978, 147885.
21. KOSTYUCHENKO, V. M., RATKEVICH, L. I., PANOV, E. P și FRENKEL, R. SH., Brevet U.R.S.S. 298197, 1973; Chem. Abstr. **79**, 1973, 66370.
22. MASHKIN, B. I., RATKEVICH, L. I., KOSTYUCHENKO, V. M. și NO, B. I., Neftepererab. Neftekhim. (Moskva), **1973**, p. 44; Chem. Abstr., **79**, 1973, 92125.
23. RATKEVICH, L. I., KOSTYUCHENKO, V. M., NO, B. I., FRENKEL, R. SH. și LITVINOVA, T. V., Prom-st. sintetich. kauchuka, Nauch.-tekhn. sb., **9**, 1974, p. 6; Chem. Abstr., **83**, 1975, 98829.
24. KOSTYUCHENKO, V. M., RATKEVICH, L. I., ROZENTSVET, L. P. și LITVINOVA, T. V., Brevet U.R.S.S. 466226, 1975; Chem. Abstr., **83**, 1975, 43341.
25. ZELIKMAN, Z. I., KALASHNIKOVA, V. G., KULNEVICH, V. G. și KUKOVITSKII, M. M., Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., **20**, 1977, p. 1729; Chem. Abstr., **88**, 1978, 121069
26. RATKEVICH, L. I., KOSTYUCHENKO, V. M., NO, B. I., ROZENTSVET, L. P. și TKACHEVA, L. A., Brevet U.R.S.S. 465396, 1975; Chem. Abstr., **83**, 1975, 131612.
27. IKEDA, C. K. (Du Pont), Brevet S.U.A. 3245927, 1966; Chem. Abstr., **65**, 1966, 4111.
28. NEČ, R., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **34**, 1969, p. 3646.
29. BURGER, J. D. și HOWARD, W. L. (Dow Chem.), Brevet S.U.A. 3290388, 1966; Chem. Abstr., **66**, 1967, 65482.
30. BOECKMANN, A. și RUDOLPH, H. (Bayer), Brevet R.F.G. 1900203, 1970; Chem. Abstr., **73**, 1970, 77260.
31. GELAS, J. și MICHAUD, S., Bull. soc. chim. France, **1972**, p. 2445.
32. LŐCSEI, V., CHIRILĂ, T. și CSUNDERLIK, C., Bul. Științ. Teh. Inst. Politehnic Timișoara, Ser. Chim., **24**, nr. 1, 1979, p. 102.
33. GELAS, J., Bull. soc. chim. France, 1974, p. 4041.
34. GELAS, J., Bull. soc. chim. France, **1970**, p. 3721, 4046.
35. MARVEL, C. S., HARMON, J., RIDDLE, E. H., J. Org. Chem., **4**, 1939, p. 252; Chem. Zentr., **I**, 1940, p. 39.
36. SHOSTAKOVSKII, M. F., ATAVIN, A. S., MIRSKOVA, A. N. KALABIN, G. A. și PROSKURINA, T. S., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **173**, 1967, p. 1360.

37. SOLOVEVA, N. P., TERKHINA, I. A., VOITKEVICH, S. A. şi GERASIMOVICH, T. B., Maslozhir. Prom., **1973**, p. 25; Chem. Abstr., **79**, 1973, 115509.
38. RAKHMANKULOV, D. L., ZLOTSKII, S. S., UZIKOVA, V. N. şi ISAGULYANTS, V. I., Zh. Org. Khim., **9**, 1973, p. 1309; Chem. Abstr., **79**, 1973, 78703.
39. KOSTYUKEVICH, L. L., ZLOTSKII, S. S. şi RAKHMANKULOV, D. L., Zh. Org. Khim., **14**, 1978, p. 2454; Chem. Abstr., **90**, 1979, 137744.
40. CHIRILĂ, T. şi PROŞTEANU, N., Analele Univ. Timişoara, Ser. Şt. fiz.-chim., **17(1)**, 1979, p. 53.
41. CHIRILĂ, T. şi PROŞTEANU, N., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 135.
42. CHIRILĂ, T., CSUNDERLIK, C. şi DEMIAN, B., Bul. Ştiinţ. Teh. Inst. politehnic Timişoara, Ser. Chim., **24**, nr. 2, 1979, p. 87.
43. EINHORN, A. şi HOLLANDT, F., Liebigs Ann. Chem., **301**, 1898, p. 95; Chem. Zentr., **II**, 1898, p. 425.
44. EINHORN, A., Brevet Germ. 105346, 1898; Chem. Zentr., **I**, 1900, p. 270.
45. EINHORN, A. şi PFEIFFER, H., Ber. deut. chem. Ges., **34**, 1901, p. 2951.
46. SCHOTTEN, C., Ber. deut. chem. Ges., **15**, 1882 p. 1947; **16**, 1883, p. 643; **17**, 1884, p. 2544; **23**, 1890, p. 3430.
47. SCHOTTEN, C. şi BAUM, J., Ber. deut. chem. Ges., **17**, 1884, p. 2548.
48. BAUMANN, E., Ber. deut. chem. Ges., **19**, 1886, p. 3218.
49. VON UDRÁNSZKY, L. şi BAUMANN, E., Ber. deut. chem. Ges., **21**, 1888, p. 2744.
50. EMERY, W. O., Ber. deut. chem. Ges., **22**, 1889, p. 3184.
51. MEYER, R. şi JUGILEWITSCH, A., Ber. deut. chem. Ges., **30**, 1897. p. 780.
52. BRÜHL, J. W., Ber. deut. chem. Ges., **36**, 1903, p. 4272.
53. * * * Brevet Germ. 169247, 1906; Chem. Zentr., **I**, 1906, p. 1307.
54. LASSAR-COHN şi LÖWENSTEIN, J., Ber. deut. chem. Ges., **41**, 1908, p. 3360.
55. LASSAR-COHN, „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Spezieller Teil", 5. Aufl., Leopold Voss, Leipzig, 1923, p. 152, 159—160.
56. KIVINEN, A., The Chemistry of Acyl Halides, S. PATAI, editor, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 203—204.
57. BOEKELHEIDE, V., LIBERMAN, L., FIGUERAS, J., KRESPAN C., PENNINGTON, F.C. şi TARBELL, D. S., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 3303.
58. BERGMANN, E. D. şi PINCHAS, S., Rec. trav. chim., **71**, 1952, p. 161, Chem. Zentr., **1953**, p. 192.
59. BERGMANN, E. D. şi KALUSZYNER, A., Rec. trav. chim. **78**,. 1959, p. 337; Chem. Abstr., **54**, 1960, 545.
60. LAGRANGE, G. şi MASTAGLI, P., Compt. rend., **241**, 1955, p. 1947,
61. VAN RISSEGHEM, H., Bull. soc. chim. France, **1960**, p. 1192.
62. BARKER, S. A., BOURNE, E. J., PINKARD, R. M. şi WHIFFEN, D. H., J. Chem. Soc., **1959**, p. 802.
63. BARKER, S. A., BOURNE, E. J., PINKARD, R. M. şi WHIFFEN, D. H., J. Chem. Soc., **1959**, p. 807.
64. LEDWOCH, K.-D., Fresenius' Z. Anal. Chem., **197**, 1963, p. 323.
65. WUNDERLICH, H., Fresenius' Z. Anal. Chem., **241**, 1968, p. 234.
66. BÖHM, R. şi HANNIG, E., Pharmazie, **26**, 1971, p. 600.
67. AVRAM, M. şi MATEESCU, GH. D., „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 478—481

Intrat în redacţie 25.VIII.1981.

recenzii

M. Răileanu: **Influenţa mediului asupra reactivităţii chimice**, Ed. „Scrisul Românesc", Craiova, 1981, 419 pag.

Cartea prezintă într-un ansamblu sistematizat şi condensat cele mai importante rezultate obţinute în studiile dedicate corelării reactivităţii chimice cu natura mediului de reacţie. Lucrarea cu caracter monografic, prima din acest domeniu apărută în ţară, este împărţită în 16 capitole. În cele ce urmează vor fi semnalate sumar numai unele aspecte mai semnificative.

Astfel, în capitolul 2 sînt prezentate informaţii extrem de utile cu privire la natura şi rolul forţelor intermoleculare în fază lichidă, acesta fiind unul dintre capitolele de bază ale lucrării.

Capitolul 3 tratează clasificarea solvenţilor după unele criterii care permit înţelegerea unor fenomene legate de rolul solvenţilor în reactivitatea compuşilor organici.

Capitolul 4 tratează influenţa solvenţilor asupra spectrelor de absorbţie (UV, IR, RES, RMN) care joacă un rol atît de important în elucidarea structurii şi reactivităţii compuşilor organici. Exemple selecţionate cu mult discernămînt ilustrează cele mai semnificative aspecte ale rolului solvenţilor în acest domeniu şi atrag atenţia asupra importanţei şi utilităţii studiului legăturilor de hidrogen, interacţiunilor polare, a formării complecşilor cu transfer de sarcină şi a altor fenomene legate de interacţiunea solvent-solut.

Capitolul 5 abordează problema rolului jucat de solvenţi în formarea şi stabilizarea combinaţiilor complexe.

Capitolul 6 tratează influenţa mediului de reacţie asupra potenţialelor normale de oxido-reducere şi asupra potenţialelor de semiundă în procesul de reducere polarografică.

Capitolul 7 vădeşte interesul deosebit acordat de autor rolului solvenţilor în procesul de formare, structurare şi disociere a perechilor de ioni.

Capitolul 8 tratează problema ionizării legăturii covalente prin atacul nucleof sau electrofil al solventului şi prezintă contribuţia separată a solvatării şi a constantei dielectrice în acest proces.

Capitolul 9 prezintă influenţa solvatării asupra echilibrelor chimice în cazul ionizării acizilor, reacţiilor de complexare şi tantomeriei.

Capitolul 10 tratează o problemă cheie a chimiei organice, aceea a influenţei solvenţilor asupra mecanismului şi stereochimiei reacţiilor organice. Abordarea teoretică a acestei probleme permite stăpînirea şi dirijarea sintezei organice în sensul dorit.

În capitolul 11 autorul analizează detaliat modul în care se manifestă acţiunea solvenţilor în procesul de încetinire sau accelerare a vitezei reacţiior SN1, SN2, SE2 precum şi a celor radicalice.

Capitolul 12 tratează problema influenţei solvenţilor asupra reactivităţii anionilor ambidenţi, accentuîndu-se faptul că un solvent bine ales poate determina atacul reactantului asupra unuia din cei doi centri de reacţie ai anionului ambident.

Capitolul 14 prezintă rolul solvenţilor în reacţiile de polimerizare ionică, subliniindu-se, în special, influenţa solvenţilor asupra cineticii şi stereochimiei acestor reacţii.

Capitolul 15 abordează influenţa solvenţilor, *p*H-ului, temperaturii şi concentraţiei sărurilor asupra conformaţiei proteinelor şi acizilor nucleici.

Capitolul 16 tratează despre utilizarea solvenţilor în spectroscopie, cromatografie, în procesul de extracţie a substanţelor şi la titrări în medii neapoase.

Din lucrare reiese concepţia unitară, modernă şi originală a autorului în sistematizarea şi sintetizarea vastului material prezentat. În tratarea diverselor probleme au fost alese cele mai clare, convingătoare şi sugestive exemple pentru ilustrarea fenomenelor discutate, făcîndu-se apel la cele mai noi şi mai moderne concepţii în domeniul chimiei organice şi anorganice.

Prin conţinutul şi structura ei, cartea se adresează tuturor chimiştilor care lucrează în învăţămînt, în cercetare, în industria chimică, precum şi studenţilor care aprofundează studiul reactivităţii chimice şi al mecanismelor de reacţie.

S. MAGER

GHEORGHE SĂLCUDEANU
LIANE HENNING-SCHLOSSER
FRANCISC NAN
RODICA BĂCILĂ

Produsele Medasol — derivați ai acrilamidei

II. Studiul electrono-microscopic privind modificarea în timp a structurii poliacrilamidei în soluții apoase diluate

C.Z.678.745.842

S-au studiat cauzele modificării în timp a proprietăților soluțiilor diluate de poliacrilamidă Medasol cu ajutorul microscopului electronic. S-a constatat că alterarea caracteristicilor poliacrilamidei nu se datorează degradării polimerului, ci schimbării structurii acestuia în soluții apoase diluate, din supramoleculară fibrilară în sferulitică — cristalină care are implicații directe asupra comportării la aplicare.

The causes producing time modifications of the properties of diluted solutions of Medasol polyacrylamide were studied by means of the electron microscopy. It was found that the alteration of the polyacrylamide characteristics are not due to the degradation of the polymer but to the changing of its structure from fibrillary to crystalline supermolecular spherulitic structure. This has direct implications on the behaviour in application.

С помощью электронного микроскопа изучались причины модифицирования во времени свойств разбавленных растворов полиакриламида Медасол. Констатировано, что ухудшение характеристик полиакриламида происходит благодаря не деградации полимера а изменению его структуры в водных разбавленных растворах, с переходом из надмолекулярной фибрилярной в сферолитную — кристаллическую. Такое изменение имеет непосредственное влияние при применении полимера.

Poliacrilamida și derivații ei se utilizează în general sub formă de soluții apoase diluate (0,01—0,5%).

Practic s-a constatat că, odată cu descreșterea concentrației soluției de poliacrilamidă descrește stabilitatea acesteia în timp manifestată prin reducerea capacității de sedimentare, schimbări ale aspectului soluției etc.

Studiile electrono-microscopice [1] efectuate pe soluții diluate de polimeri amorfi au pus în evidență prezența structurilor supramoleculare.

Referitor la cazul concret al poliacrilamidei, lucrările de specialitate consultate [2—5] confirmă ideea formării structurii supramoleculare fibrilare, caracteristică polimerilor amorfi bine ordonați.

În literatura de specialitate consultată nu s-au găsit însă explicații referitoare la cauzele degradării în timp a acestor caracteristici.

Pornind de la aceste considerente, în cadrul Institutului de cercetări produse auxiliare organice-Mediaș, s-a inițiat studierea prin microscopie electronică a cauzelor care determină alterarea caracteristicilor inițiale ale poliacrilamidei Medasol în soluții apoase diluate.

Chim. GHEORGHE SĂLCUDEANU, dr. chim. LIANE HENNING-SCHLOSSER, ing. FRANCISC NAN și ing. RODICA BĂCILĂ, Institutul de cercetări produse auxiliare organice — Mediaș.

Partea experimentală

Aparatură

S-a utilizat un microscop electronic tip Elmi D_2 Carl Zeiss-Jena cu o putere de rezoluție de 30 Å. Înregistrările s-au efectuat la o tensiune de accelerare de 40 kV și o mărire maximă directă de × 18.170.

Pregătirea soluțiilor și programul experimental

Soluțiilede poliacrilamidă Medasol s-au preparat prin dizolvarea polimerului în apă bidistilată la concentrația de 0,01% sub agitare continuă pînă la solvirea completă.

S-au examinat la microscopul electronic soluții proaspăt preparate, respectiv soluții depozitate la temperatura camerei în sticle de culoare închisă, analizele efectuîndu-se la intervale de 24 ore — timp de 6 zile, iar apoi din 3 în 3 zile, timp de 21 zile.

Metoda de preparare a probei

Pe o lamă de sticlă se practică o adîncitură de 3—4 mm cu un diametru de 8—10 mm. Se iau într-o pipetă 3—4 picături din soluția de poliacrilamidă și se depun în adîncitura de pe lama de sticlă. Se suflă apoi în soluție cu o micropipetă pînă la apariția unei bule de diametrul adînciturii. După stabilizarea bulei (aproximativ 2—3 s) se atinge de bulă grila port-

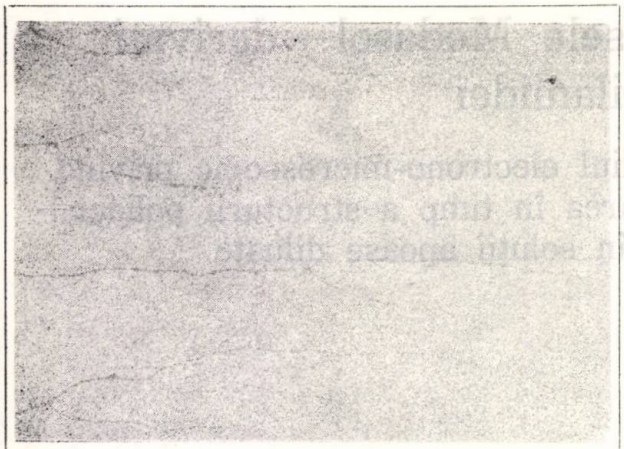


Fig. 1 Studiul electrono-microscopic privind modificarea în timp a structurii poliacrilamidei în soluții apoase diluate.

obiect avînd depus filmul suport de colodiu. Prin aceasta pelicula superficială a bulei se rupe, iar pe filmul suport în locul contactului se formează un strat foarte subțire din materialul de cercetat.

Discutarea rezultatelor

Micrografia electrono-microscopică din figura 1 reprezintă structura poliacrilamidei Medasol din soluție apoasă diluată, proaspăt preparată de concentrație 0,01%.

Pe imaginea electrono-microscopică se observă formațiuni filamentare ramificate. Lungimea acestora este de ordinul sutelor de microni, iar diametrul de ordinul zecilor de Angströmi, în comparație cu dimensiunile unei macromolecule de poliacrilamidă, avînd aceeași masă moleculară de aproximativ 4.10^6, care sînt date de literatură [4] ca fiind de 14 microni lungime, respectiv 7—25 Angströmi diametrul. De aici rezultă că aceste formațiuni sînt mult prea mari pentru a fi considerate macromolecule individuale, ele fiind „mănunchiuri" ale acestora.

Urmărind structura poliacrilamidei timp de 6 zile, s-a constatat că în acest interval nu s-au produs modificări esențiale ale structurii și nici ale capacității de sedimentare după cum rezultă din figura 2 curba *1* și *2* porțiunea A—B respectiv A′—B′.

După acest interval de depozitare în condițiile prezentate anterior s-a observat o descreștere a capacității de sedimentare (figura 2 porțiunea B—C respectiv B′—C′) legată și de apariția în imaginea electrono-microscopică pe lîngă structura supramoleculară fibrilară a unor formațiuni sferulitice prezentate în figura 3.

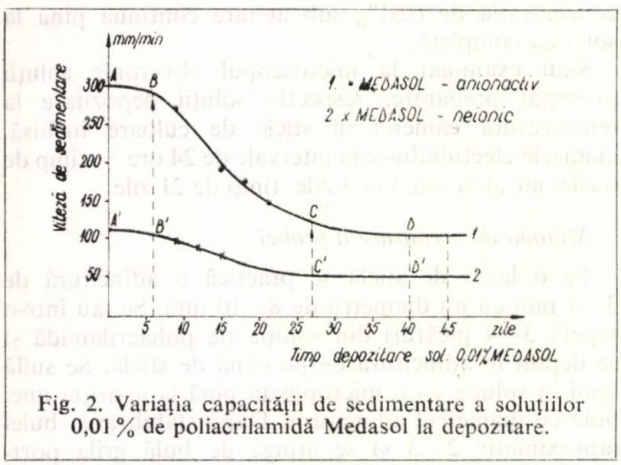


Fig. 2. Variația capacității de sedimentare a soluțiilor 0,01% de poliacrilamidă Medasol la depozitare.

La sfîrșitul perioadei de studiu au apărut în imaginile electrono-microscopice pe lîngă sferulite și formațiuni dendritice care se formează prin întrepătrunderea sferulitelor, figura 4.

Apariția acestor formațiuni au trezit la început serioase îndoieli, au fost considerate ca posibile artefacte de preparare, dar în experimentările de reproductibilitate au apărut cu regularitate de fiecare dată.

Această modificare care apare în timpul depozitării ((fig. 2) C—D respectiv C′—D′) coincide cu alterarea caracteristicilor inițiale ale soluțiilor, apariția unor flocoane și diminuarea considerabilă a capacității de sedimentare.

Flocoanele separate din soluție s-au analizat la microscopul optic observîndu-se că sînt constituite dintr-o mulțime de sferulite după cum se vede în figura 5.

Interpretarea rezultatelor

În primă instanță s-a considerat că apariția formațiunilor sferulitice s-ar datora fenomenelor de degradare și restructurare care ar putea să aibă loc.

Pentru verificarea acestei presupuneri s-a procedat la o degradare accelerată mecanică și termooxidativă controlată.

Degradarea mecanică s-a efectuat cu ajutorul ultrasunetelor. Soluția de polimer s-a dispus timp de 30 min în cîmpul ultrasonor al unui generator de ultrasunete cu frecvența de 800 kHz și putere de 2 W/cm^2.

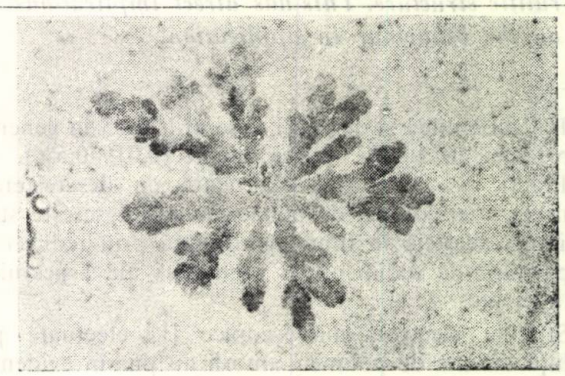


Fig. 3. Formațiune sferulitică care apare după aproximativ 6 zile de depozitare a soluției 0,01% de poliacrilamidă Medasol.

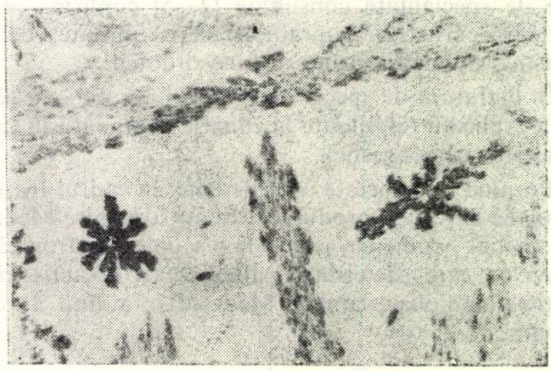


Fig. 4. Sferulite și dendrite vizualizate după 21 zile de depozitare a soluțiilor 0,01% de poliacrilamidă Medasol.

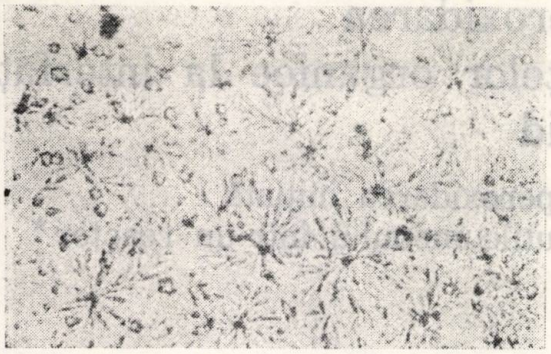


Fig. 5. Formaţiuni sferulitice ale unui flacon separat din soluţie de 0,01% poliacrilamidă, imagine înregistrată la microscopul optic (Mărire: X 960).

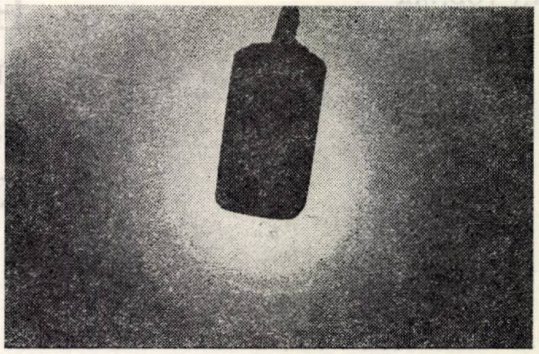


Fig. 6. Difracţie de electroni pe un sferulit.

Experimentările de degradare termooxidativă s-au efectuat pe soluţii îmbogăţite în oxigen (13,5 mg O_2/l. soluţie, concentraţie determinată cu oxigenometrul) dispuse în fiole închise la temperaturi de 120—150°C, timp de 6 ore.

Imaginile electrono-microscopice a probelor astfel tratate nu au prezentat formaţiuni sferulitice şi dendritice.

În concluzie, apariţia acestora nu este cauzată de fenomene de degradare ale lanţului macromolecular şi ca atare, cercetările au fost îndreptate în direcţia găsirii posibilităţii de explicare a modificărilor semnalate.

Sferulitele şi dendritele observate de noi, formaţiuni specifice polimerilor cristalini, au fost analizate prin difracţie de electroni obţinîndu-se difractograme ca cea prezentată în figura 6.

În general, la formarea sferulitelor, este nevoie de timp şi de prezenţa nucleelor care pot fi impurităţi solide — resturi de iniţiatori organometalici sau zone ordonate, produse prin fluctuaţii de densitate [5]. Cînd aceste zone ating o mărime critică, ele devin centre în jurul cărora se separă noua fază cristalină. Aranjarea macromoleculelor în forma cristalină — înseamnă apariţia unor zone ordonate cu densitate mai mare în care predomină legăturile de hidrogen intramoleculare, ceea ce se reflectă asupra „gradului de libertate" a grupărilor active care nu mai pot participa la fenomenul de floculare şi ca atare capacitatea de sedimentare descreşte considerabil.

Concluzii

1. Morfologia poliacrilamidei în soluţii apoase diluate proaspăt preparate este caracterizată de structura supramoleculară fibrilară.

2. Alterarea caracteristicilor soluţiilor apoase diluate de poliacrilamidă nu se datorează unei degradări, ci unei schimbări a structurii supramoleculare fibrilare în aceea sferulitică — cristalină.

Bibliografie

1. TAGER, A. A., Physical Chemistry of Polymers, MIR Publishers Moscow 1972, p. 145—148.
2. QUAYLE, D, V., Polymer **8**, nr 4, 1967, p. 217—224.
3. COVRIJNÎH, P. şi BOCICAREV, G. R., Vîscomoleculiarnie soedinenia. X,. seria A, nr. 3, 1968, p. 467—480.
4. HERR, J. W. şi ROUSTON, W. G., 49 th Annual Fall Maeting of Society of Petroleum Engineers of AIME Huston, Texas, oct. 6—9, 1974, p. 4—6
5. NARDI, V., Nature **191**, 1961, p. 563.

Intrat în redacţie 18.III.1981

brevete

PROCEDEU DE GREFARE A FIBRELOR POLIESTERICE ÎN CONDIŢIILE PLASMEI RECI, ÎN CÎMP DE RADIOFRECVENŢĂ

Brevet R.S.R. Nr. 73852

Invenţia se referă la un procedeu de grefare a fibrelor poliesterice în condiţiile plasmei, în cîmp de radiofrecvenţă, în scopul îmbunătăţirii proprietăţilor lor tinctoriale.

Prin aplicarea invenţiei se lărgeşte gama procedeelor de grefare în plasmă a fibrelor poliesterice. Pe fibrele de polietilentereftalat se depune în prealabil, un strat din monomerul de grefare ales dintre benzidină, α-naftilamină sau meta — fenilendiamină, apoi se efectuează grefarea într-un reactor care funcţionează în condiţiile plasmei reci, în cîmp de radiofrecvenţă avînd puterea de 1300 watt, la o presiune de 0,7 mm Hg, unde fibrele sînt ţinute timp de 4 min. şi apoi sînt supuse extracţiei cu alcool etilic timp de 48 h. Se obţin copolimeri cu diferite grade de grefare.

Invenţia prezintă avantaje prin faptul că lărgeşte gama polimerilor grefaţi conducînd la fibre poliesterice cu proprietăţi trinctoriale îmbunătăţite, fără a se influenţa negativ celelalte proprietăţi fizico-mecanice.

Dosar nr.: 93519
Data înregistrării: 15.03.1978
Data publicării: 30.03.1980
Int. Cl²: C 08 F 267/06
Titular: Combinatul de fibre sintetice-Iaşi

IOAN VODNÁR

Hidroperoxidarea substanţelor organice la interfaţa gaz/lichid

XI. Hidroperoxidarea iniţiată a *m-terţ*-butilcumenului într-un reactor*

C.Z. 547.728:66.094.3

În lucrare se descrie cinetica formală a hidroperoxidării iniţiate a meta-terţ-butilcumenului realizată într-un reactor confecţionat din oţel inoxidabil. Ca iniţiator s-a utilizat hidroperoxid de meta-terţ-butilcumen, iar ca adaos de hidroperoxidare adipat de sodiu şi de calciu [3]. Au fost calculate energia, entropia şi entalpia de activare, precum şi energia liberă de activare. De asemenea, s-a constatat că utilizînd 0,1% adipat de sodiu, viteza specifică de hidroperoxidare la 120°C se triplează.

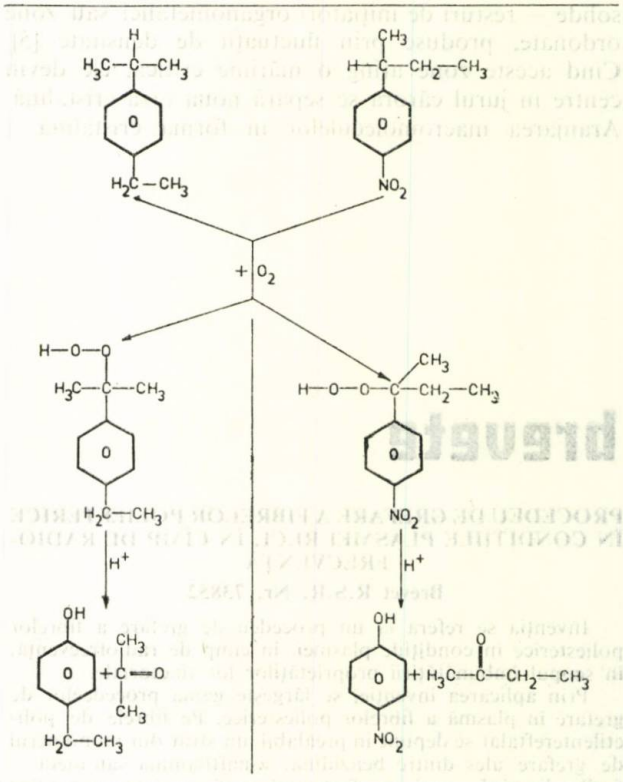
It is described the kinetics of the initiated hydroperoxidation of meta-tertiary-butyl cumene carried out in a reactor made of stainless steel. The meta-tertiary-butyl cumene hydroperoxide was used as an initiator and sodium and calcium adipate was used as a hydroperoxidation additive [3]. The activation energy, entropy and enthalpy were calculated as well as the activation free energy. It was found that by using 0.1% sodium adipate, the specific hydroperoxidation rate at 120°C is tripled.

В работе описывается формальная кинетика инициированного пероксидрирования м-трет-бутилкумола, проведенного в реакторе из нержавеющей стали. Инициатором служила гидроперекись м-трет-бутилкумола, а в качестве добавки для пероксидирования применялся адипинат натрия и магния [3]. Были расчитаны энергия, энтропия и энтальпия активации, а также свободная энергия активации. Найдено что 0,1% адипинат натрия ведет к увеличению в три раза удельной скорости гидропероксидирования при 120 °C.

La fabricarea unui număr mare de derivaţi ai fenolului (alchilfenoli, nitrofenoli, derivaţi halogenaţi ai fenolului etc), se utilizează drept materie primă fenolul; condiţiile de lucru sînt în general exigente, apar cantităţi însemnate de reziduuri fenolice poluante, iar randamentele de produse sînt în general reduse. Situaţia se îmbunătăţeşte substanţial dacă la obţinerea acelorași produse se pleacă de la izopropilbenzen fabricat la noi în cantităţi de mare tonaj, sau sec-butilbenzen care pot fi alchilate (cu propenă, n-butene, izobutenă, alcool izobutilic etc), nitrate, clorurate, iar apoi supuse hidroperoxidării. Funcţiunea —OOH se va forma la nivelul funcţiunilor izopropil sau sec-butil (care se hidroperoxidează relativ uşor, datorită prezenţei în componenţa lor a unui atom de hidrogen terţiar). În continuare hidroperoxizii formaţi, prin descompunere în cataliză acidă, dau fenolderivaţii corespunzători conform schemei 1.

Obţinerea derivaţilor fenolului din materii prime petrochimice

Condiţiile de lucru şi cele tehnologice se ameliorează, capacitatea de producţie a instalaţiilor şi randamentele de produse cresc considerabil.



Schema 1

* Nota X a apărut în Rev. Chim. 27, nr. 1, 1977.

Dr. chim. IOAN VODNÁR, Universitatea „Babeş-Bolyai" — Cluj-Napoca, Facultatea de ştiinţe economice.

Prezenta lucrare se înscrie printre primele realizări obținute în acest domeniu. În cadrul ei se prezintă rezultatele obținute la hidroperoxidarea inițiată a *m-terț*-butilcumenului care a fost sintetizat din izopropilbenzen și alcool *terț*-butilic.

S-a urmărit atît efectul inițiatorului utilizat cît și cel al unor adaosuri de hidroperoxidare. Pe baza rezultatelor obținute s-au calculat vitezele specifice de reacție la diferite temperaturi de activare, entropia, entalpia și entalpia liberă de activare. Relația cinetică folosită la calcularea constantelor de reacție este următoarea:

$$\frac{dx}{dt} = k$$

Adică, după cinetica formală reacția este de ordinul zero.

Partea experimentală

Metoda de lucru

Experiențele au fost făcute în condiții statice. *m-terț*-Butilcumenul a fost obținut prin alchilarea cumenului cu alcool *terț*-butilic în prezența acidului sulfuric concentrat [2]. Ca agent de hidroperoxidare s-a utilizat oxigenul, ca inițiator hidroperoxid de *m-terț*-butilcumen, iar ca adaos de hidroperoxidare adipat de sodiu [3] și de calciu. Pentru fiecare experiență s-au luat cîte 10 ml de hidrocarbură. Hidroperoxidul format a fost dozat prin metoda iodometrică în mediu de acid acetic glacial [4]. Inițiatorul a fost utilizat în proporție de 0,245 mol/l, iar adaosurile în cantități de cîte 0,1% în raport cu masa probei de hidrocarbură luată în lucru.

Rezultatele experimentale

În prima serie de experiențe s-au trasat curbele cinetice la cinci temperaturi, între 96 și 120°C, folosind de fiecare dată 0,245 moli/l hidroperoxid de *m-terț*-butilcumen ca inițiator (fig. 1).

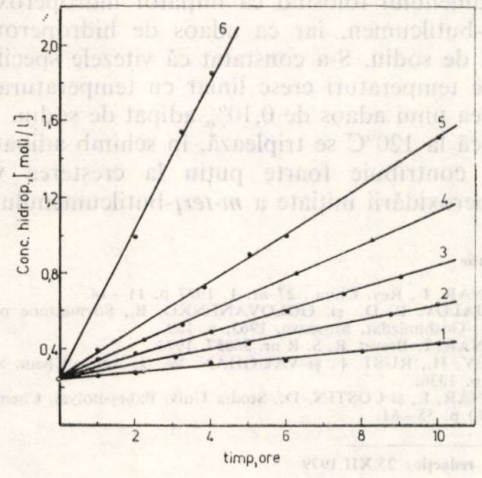


Fig. 1. Curbele cinetice ale hidroperoxidării inițiate a *m-terț*-butilcumenului:
1 — 96°C; *2* — 102°C; *3* — 108°C; *4* — 114°C; *5* — 120°C; *6* — 120°C cu adaos de hidroperoxidare.

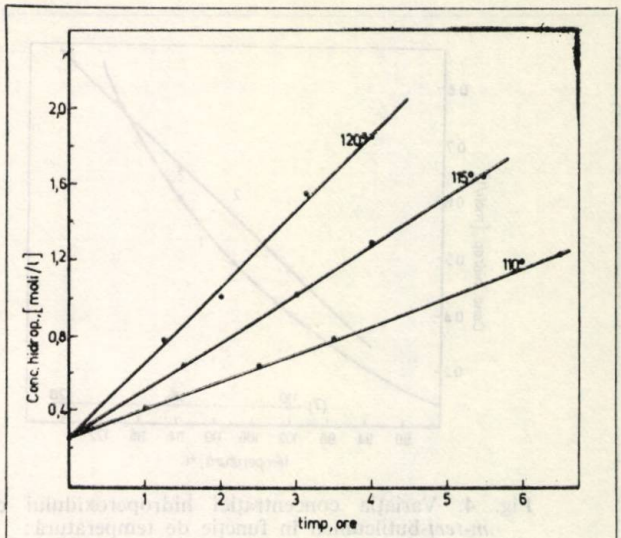


Fig. 2. Curbele cinetice ale hidroperoxidării *m-terț*-butilcumenului în prezența inițiatorului și a adaosului de hidroperoxidare:
1 — 110°C; *2* — 115°C; *3* — 120°C.

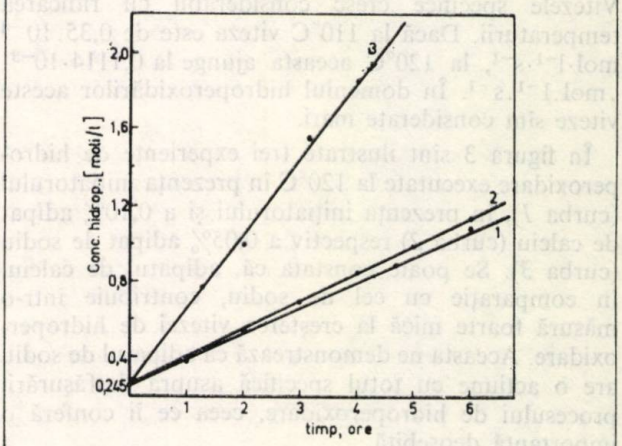


Fig. 3. Creșterea concentrației de hidroperoxid în funcție de timp, la 120°C:
1 — cu inițiator; *2* — cu inițiator și 0,10% adipat de calciu; *3* — cu inițiator și 0,10% adipat de sodiu.

Se constată că, dependența dintre concentrația hidroperoxidului și timpul de reacție este liniară. Odată cu creșterea temperaturii crește și viteza specifică de hidroperoxidare. Astfel, dacă la 96°C valoarea ei este de numai $0{,}51 \cdot 10^{-5}$ mol.l.s^{-1}, la 120°C ajunge la $0{,}36 \cdot 10^{-4}$, ceea ce reprezintă o creștere de circa 7 ori mai mare.

La hidroperoxidarea *p-terț*-butilcumenului s-a constatat că unele săruri ale acizilor organici utilizați ca adaosuri de hidroperoxidare, măresc evident viteza de hidroperoxidare [5]. Astfel, la folosirea a 0,10% adipat de sodiu, la 120°C, viteza de hidroperoxidare crește de la $0{,}36 \cdot 10^{-4}$ la circa $0{,}11 \cdot 10^{-3}$ mol·l·s^{-1}, adică aproape se triplează (fig. 1, curbele 5 și 6).

În figura 2 sînt prezentate curbele cinetice ale hidroperoxidării inițiate cu 0,245 mol/l hidroperoxid de *m-terț*-butilcumen, folosind 0,10% adipat de sodiu în calitate de adaos de hidroperoxidare. Concentrația hidroperoxidului crește liniar și de data aceasta, la toate temperaturile la care s-a studiat procesul.

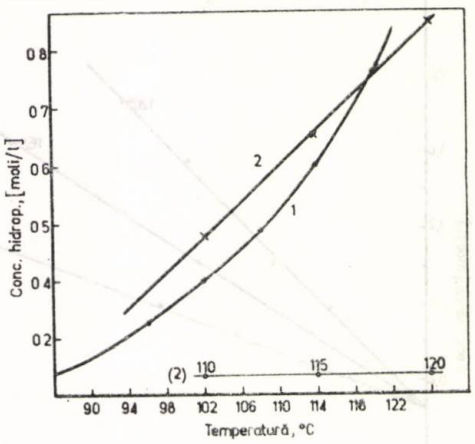


Fig. 4. Variaţia concentraţiei hidroperoxidului de *m-terţ*-butilcumen în funcţie de temperatură:
1 — cu iniţiator după 4 ore de hidroperoxidare; *2* — cu iniţiator şi 0,1% adipat de sodiu ca adaos de hidroperoxidare după 1,5 ore de reacţie.

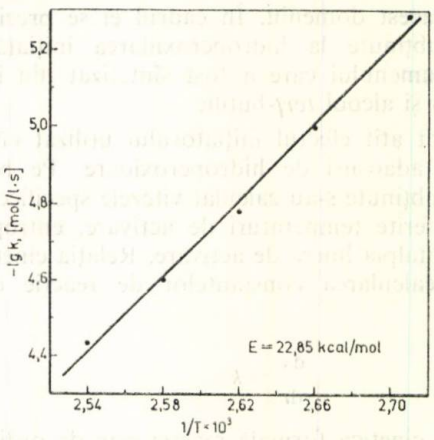


Fig. 5. Dependenţa dintre valorile lg k şi $1/T$.

Vitezele specifice cresc considerabil cu ridicarea temperaturii. Dacă la 110°C viteza este de $0{,}35 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$, la 120°C aceasta ajunge la $0{,}1114 \cdot 10^{-3}$. $.mol.l^{-1}.s^{-1}$. În domeniul hidroperoxidărilor aceste viteze sînt considerate mari.

În figura 3 sînt ilustrate trei experienţe de hidroperoxidare executate la 120°C în prezenţa iniţiatorului (curba *1*), în prezenţa iniţiatorului şi a 0,10% adipat de calciu (curba *2*) respectiv a 0,05% adipat de sodiu (curba *3*). Se poate constata că, adipatul de calciu, în comparaţie cu cel de sodiu, contribuie într-o măsură foarte mică la creşterea vitezei de hidroperoxidare. Aceasta ne demonstrează că adipatul de sodiu are o acţiune cu totul specifică asupra desfăşurării procesului de hidroperoxidare, ceea ce îi conferă o importanţă deosebită.

Pentru a se putea stabili intensitatea procesului la diferite temperaturi, după un anumit timp de hidroperoxidare, s-a construit graficul din figura 4. Curba *1* ilustrează variaţia concentraţiei de hidroperoxid în funcţie de temperatură, după 4 ore de reacţie, folosind 0,10% iniţiator. Se observă că, intensitatea procesului creşte peste măsura liniarităţii, prin ridicarea temperaturii. La experienţele ilustrate de curba 2, în care alături de iniţiator s-au utilizat şi 0,10% adipat de sodiu ca adaos de hidroperoxidare, intensitatea procesului după 1,5 ore de reacţie creşte liniar cu temperatura. În posesia acestor date instalaţiile folosite la realizarea procesului pot fi exploatate în condiţii optime (în funcţie de condiţiile concrete de lucru).

În continuare se dau cîteva mărimi cinetice care au fost calculate pe baza rezultatelor experimentale obţinute în seria de experienţe în care s-a utilizat ca iniţiator hidroperoxidul de *m-terţ*-butilcumen (fig. 1). Energia de activare a fost calculată prin metoda grafică, folosindu-se perechile de valori lg k — $1/T$ (fig. 5).

S-a găsit o valoare de 22,85 kcal/mol (95,60 J/mol). La calcularea entropiei de activare a fost folosită relaţia:

$$\lg k - 13{,}212 = 0{,}219\ \Delta S^{\neq} - 0{,}219 \cdot E \cdot 1/T,$$

iar entalpia şi entalpia liberă de activare s-au calculat cu relaţiile:

$$\Delta H^{\neq} = E - R \cdot T; \quad \Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T \cdot \Delta S^{\neq}$$

Valorile obţinute sînt următoarele:

$$\Delta H^{\neq} = 22 \text{ kcal/mol} = 92{,}05 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^{\neq} = 30{,}66 \text{ kcal/mol} = 128{,}28 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^{\neq} = -22{,}38 \text{ cal/°K}$$

Concluzii

S-a efectuat hidroperoxidarea iniţiată a *m-terţ*-butilcumenului folosind ca iniţiator hidroperoxid de *m-terţ*-butilcumen, iar ca adaos de hidroperoxidare adipat de sodiu. S-a constatat că vitezele specifice la diferite temperaturi cresc liniar cu temperatura. Sub acţiunea unui adaos de 0,10% adipat de sodiu, viteza specifică la 120°C se triplează, în schimb adipatul de calciu contribuie foarte puţin la creşterea vitezei hidroperoxidării iniţiate a *m-terţ*-butilcumenului.

Bibliografie

1. VODNÁR, I., Rev. Chim., **27** nr. 1, 1977 p. 11—14.
2. KRUJALOV, B. D. şi GOLOVANENKO, B., Sovmestnoe polucenia fenola, Goshimizdat, Moscova, 1963, p. 189.
3. VODNÁR, I. Brevet. R. S. R nr. **56057**, 1973.
4. RALEY, H., RUST, F. şi VAUGHAN, W., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948 p. 1336.
5. VODNÁR, I., şi COSTIN, D., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, fasc. 1, 1970 p. 55—61.

Intrat în redacţie: 25.XII.1979

RADU Z. TUDOSE
IOAN CORDUNEANU
TRAIAN AVRAM

Difuziunea apei lichide în polietilentereftalat

C.Z. 678.674'524'420 : 542.63

În această lucrare se face un studiu experimental al difuziunii apei lichide în polietilentereftalat. Folosind o tehnică experimentală simplă, s-a determinat distribuţia umidităţii în interiorul unor bare cilindrice de polimer în funcţie de timpul de imersie şi de temperatura apei. Cu ajutorul unei metode grafo-analitice s-a calculat coeficientul de difuziune şi s-au stabilit ecuaţiile empirice de dependenţă a acestuia de umiditate şi adîncimea de pătrundere.

The paper contains an experimental study of the liquid water diffusion in polyethylene terephthalate. By using a simple experimental technique, it was determined the distribution of humidity inside some polymer cylindrical bars depending on the imersion time and water temperature. By means of a graphoanalytical method it was calculated the diffusion coefficient and the empirical equations of its dependence on humidity and penetration depth were established.

Настоящая работа излагает экспериментальное изучение диффузии жидкой воды в полиэтилентерефталат. Было определено распределение влажности внутри цилиндрических брусьев полимера в зависимости от времени погружения и температуры воды с применением простой экспериментальной техники. С помощью графо-аналитического метода рассчитывался коэфициент-диффузии и установились эмпирические уравнения зависимости его от влажности и глубины проникновения.

Lucrări referitoare la difuziunea lichidelor în diverşi polimeri abordează mecanismul difuziunii, influenţa lichidului asupra polimerului (umflare, cristalizare), adîncimea de pătrundere, cantitatea de lichid reţinută în funcţie de timpii de imersie, variaţia coeficienţilor de difuziune cu temperatura şi concentraţia lichidului etc. [1—9, 12—14].

La difuziunea solvenţilor organici în polimerii în stare sticloasă se constată că valorile coeficienţilor de difuziune se modifică în funcţie de timp în două etape [8]:

a) creşterea imediată a coeficienţilor de difuziune la începutul procesului, datorită creşterii mobilităţii segmentelor polimerului produsă de solvent;

b) creşterea lentă în timp, datorită proceselor de relaxare caracteristice fazei sticloase a polimerilor.

La polietilentereftalat s-a studiat difuziunea lichidelor organice ce interacţionează puternic cu polimerul şi produc rearanjamente structurale, avînd ca rezultat cristalizarea acestuia: acetonă, dioxan, clorură de metilen, metilbenzen etc. [2, 4, 6] şi difuziunea apei [12].

S-a urmărit variaţia adîncimii de pătrundere a lichidului în polimer, cantitatea de lichid reţinută în funcţie de timpii de imersie, influenţa prelucrării polimerului etc. (fig. 1 şi 2) [2].

Aceste mărimi, l şi w, depind de natura lichidului, de prelucrarea polimerului şi sînt aproximativ proporţionale cu timpii de imersie la puterea 1/2.

Prin studiul difuziunii unor lichide, cum ar fi alcool butilic, benzoat de metil, anisol etc., s-a stabilit o dependenţă exponenţială între coeficienţii de difuziune şi temperatura lichidului [3].

Conform tehnologiei din ţara noastră, umidificarea polietilentereftalatului are loc în timpul răcirii cu apă a polimerului după extrudere din reactor şi în timpul depozitării granulelor. Ea se îndepărtează prin uscare. Eficienţa uscării condiţionează prelucrabilitatea polimerului şi depinde, în primul rînd, de cantitatea de apă existentă iniţial în polimer. Ea provine în cea mai mare parte de la răcirea polimerului cu apă. În literatură sînt puţine date referitoare la variaţia coeficienţilor de difuziune ai apei funcţie de temperatură, umiditate etc. pentru polimeri filabili: poliamidă, polietilentereftalat etc. [12—14].

Această lucrare conţine un studiu experimental al difuziunii apei lichide în polietilentereftalat. Folosind o tehnică experimentală simplă, s-a determinat distribuţia umidităţii în interiorul unor bare de polimer, în funcţie de timpul de imersie şi de temperatură.

Prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, şi ing. TRAIAN AVRAM, Institutul politehnic—Iaşi, Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. IOAN CORDUNEANU, Combinatul de fibre sintetice – Iaşi.

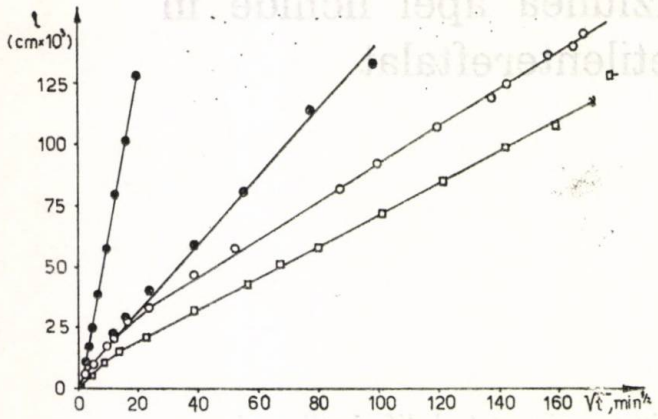


Fig. 1. Variația adîncimii de pătrundere a lichidelor organice într-un film de PET amorf, neorientat, cu grosimea de 0,25 cm, la 24°C:
● — clorură de metilen; ◆ — nitrometan; ○ — dioxan; □ — acetonă.

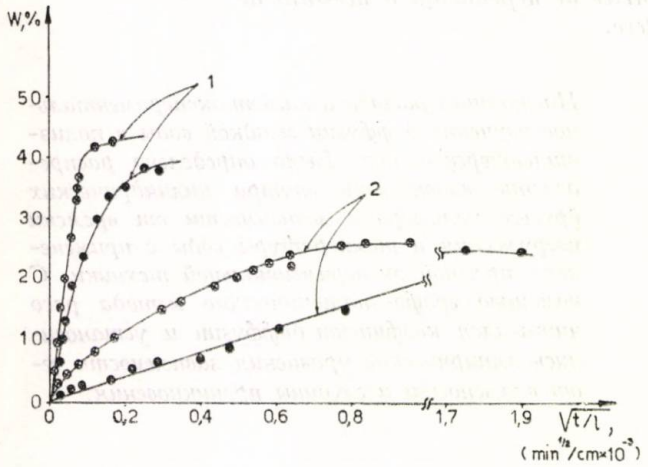


Fig. 2. Variația cantității de lichid reținut într-un film de PET, la 24°C:
1 — clorură de metilen; *2* — dioxan; ⊕ — film neorientat; ● — film extrus.

Cu ajutorul unei metode grafo-analitice, s-a calculat coeficientul de difuziune și s-au stabilit ecuațiile empirice de dependență a acestuia de umiditate și adîncimea de pătrundere.

Tehnica experimentală

Pentru studiul difuziunii apei în polietilentereftalat s-au utilizat probe de formă cilindrică, realizate prin strunjire, cu diametrul de 30 mm și înălțimea de aproximativ 100 mm. Înainte de începerea experimentărilor, probele s-au uscat în etuvă la 125°C, sub vacuum, timp de 24 de ore. După uscare și răcire, probele au fost imersate într-o baie de apă termostată la 25, 40, și 55°C, un timp prestabilit, variind între 24 și 672 ore. După perioada de imersie probele au fost scoase din baie și șterse pentru îndepărtarea umidității de pe suprafață. Prin strunjire s-au obținut straturi succesive, de la suprafață spre interiorul probei, de aproximativ 1,5 mm grosime. În fiecare strat s-a determinat umiditatea prin metoda uscării sub vacuum, la temperatura de 180°C, timp de 3 ore.

Rezultate și discuții

Prin metoda descrisă s-a determinat distribuția umidității în probele de polietilentereftalat în funcție de timpul de imersie și temperatura apei și s-a calculat variația coeficientului de difuziune în funcție de umiditatea polimerului și temperatura apei. Distribuții ale umidității difuzate în probele de polietilentereftalat, la diferiți timpi de imersie și temperaturi ale apei, sînt prezentate în figurile 3 și 4.

Se constată că atît timpul de imersie cît și temperatura apei au o influență pozitivă asupra procesului de difuziune. Umiditatea difuzată în polimer crește cu timpul de imersie pînă la atingerea unor valori constante după aproximativ 600 ore. În stratul de la suprafața probei, după cum era de așteptat, creșterea este mai accentuată decît în celelalte straturi, fapt ilustrat în figura 5.

Temperatura apei influențează pozitiv difuziunea apei lichide, indiferent de timpii de imersie sau adîncimea de pătrundere în polimer, conform figurii 6.

Coeficientul de difuziune a umidității în polietilentereftalat poate fi determinat printr-o metodă grafo-analitică [11], în funcție de distribuția umidității.

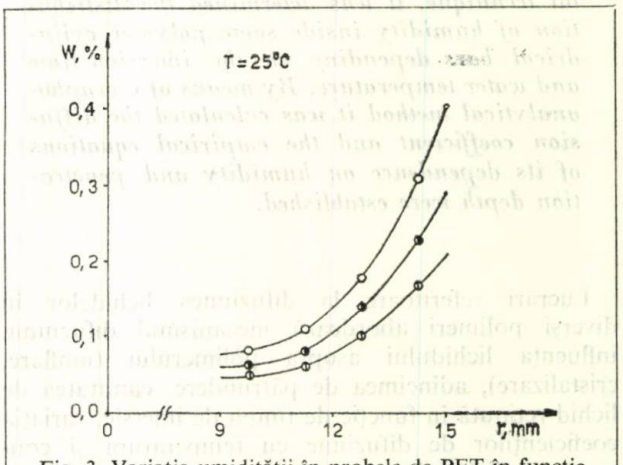


Fig. 3. Variația umidității în probele de PET în funcție de raza curentă:
⊕ — t = 24 ore; ◑ — t = 48 ore; ○ — t = 72 ore.

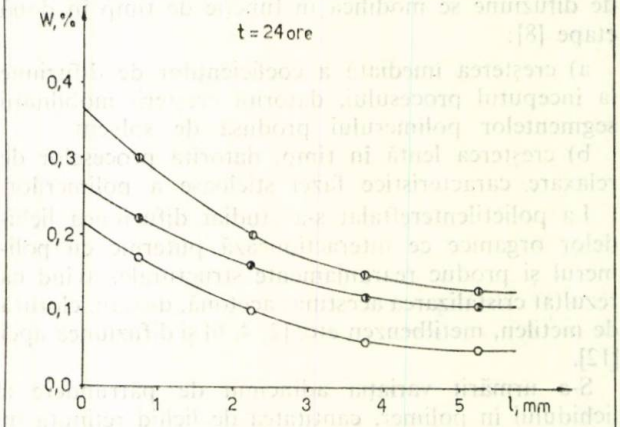


Fig. 4. Variația umidității în probele de PET în funcție de adîncimea de pătrundere:
○ — T = 25°C; ◑ — T = 40°C; ⊕ T = 55°C.

Pentru calcul s-a utilizat expresia:

$$D = \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{\int_0^r \Delta w dr}{\left(\frac{\partial w}{\partial r}\right)_r} = \frac{\sum A_i}{\left(\frac{\partial w}{\partial r}\right)_r} \cdot \frac{1}{\Delta t}$$

Se aleg intervalele Δw şi Δt cît mai mici, astfel încît coeficientul de difuziune a umidităţii în intervalul considerat să poată fi luat constant. Se calculează suprafeţele A_i pe grosimea probei, se determină gradientul de umiditate în punctul „r" considerat conform figurii 7 şi se calculează coeficientul de difuziune corespunzător.

Pentru intervale de umiditate Δw cît mai mici, s-au luat în calcul umidităţile existente în straturi de polimer cu grosimea de $\Delta r = 0{,}5$ mm, iar pentru intervalul de timp Δt, s-au utilizat curbele obţinute pentru timpii de imersie de 24 şi 48 ore, astfel încît Δt s-a considerat 24 de ore.

În tabelul 1 sînt prezentate datele utilizate la determinarea coeficientului de difuziune la 25°C.

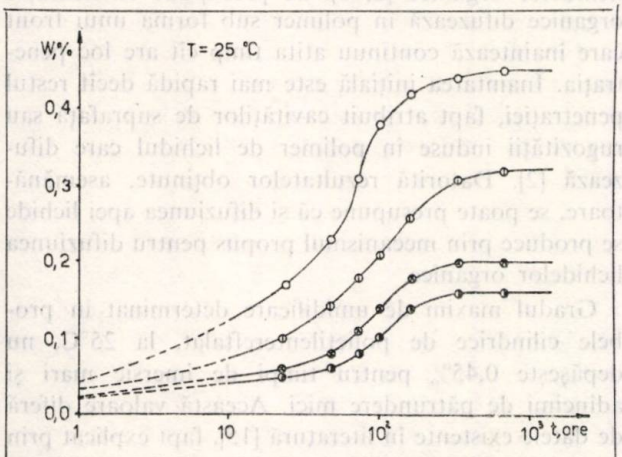


Fig. 5. Variaţia umidităţii în probele de PET în funcţie de timpul de imersie:
○ — $l = 0{,}75$ mm; ① — $l = 2{,}25$ mm; ⊕ — $l = 3{,}75$ mm; ◑ — $l = 5{,}25$ mm

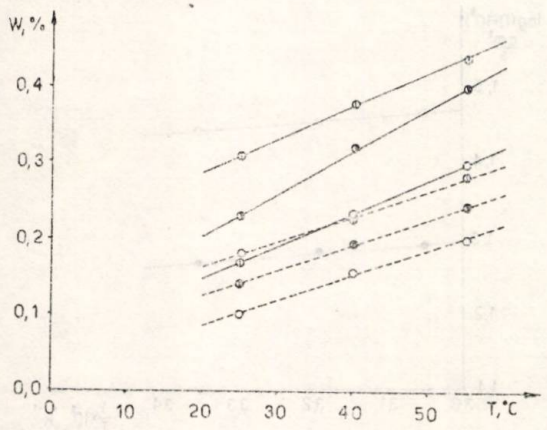


Fig. 6. Variaţia umidităţii în probele de PET în funcţie de temperatura apei:
– $l = 0{,}75$ mm; -- $l = 2{,}25$ mm; ○ — $t = 24$ ore; ◑ — $t = 48$ ore; ① — $t = 72$ ore.

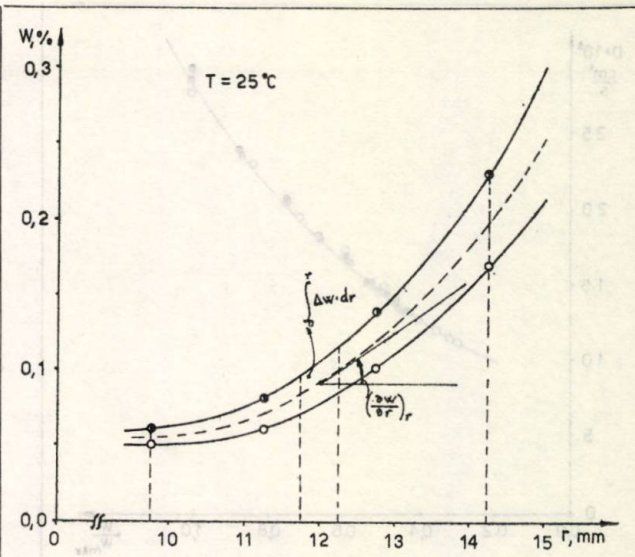


Fig. 7. Determinarea coeficientului de difuziune prin metoda grafoanalitică:
○ — $t = 24$ ore; ◑ — $t = 48$ ore.

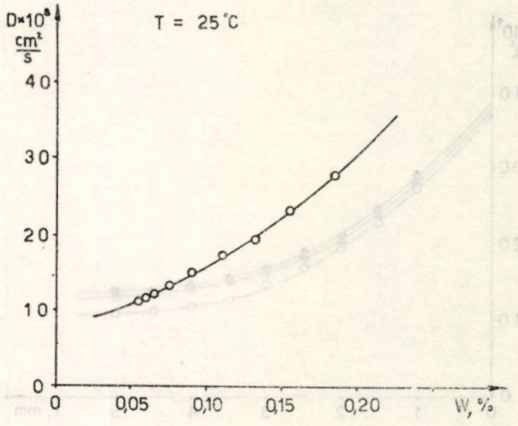


Fig. 8. Variaţia coeficientului de difuziune în funcţie de umiditatea polimerului.

Tabelul 1

Nr. crt.	A_i	ΣA_i	$\left(\frac{\partial w}{\partial r}\right)_r$	$\frac{\Sigma A_i}{\left(\frac{\partial w}{\partial r}\right)_r}$	$D \times 10^6$ cm²/s
1	0,0056	0,0056	0,0058	0,96	11,17
2	0,0068	0,0124	0,0124	1,00	11,57
3	0,0075	0,0199	0,0190	1,05	12,15
4	0,0122	0,0321	0,0290	1,11	12,84
5	0,0138	0,0459	0,0350	1,30	15,04
6	0,0175	0,0634	0,0420	1,50	17,36
7	0,0200	0,0834	0,0490	1,70	19,67
8	0,0238	0,1072	0,0535	2,00	23,14
9	0,0287	0,1359	0,0570	2,38	27,66

Variaţia coeficientului de difuziune în funcţie de umiditatea polimerului la 25°C (fig. 8), de umiditatea relativă la 25, 40 şi 55°C (fig. 9), de adîncimea de pătrundere (fig. 10) şi de temperatura apei (fig. 11), arată o dependenţă exponenţială.

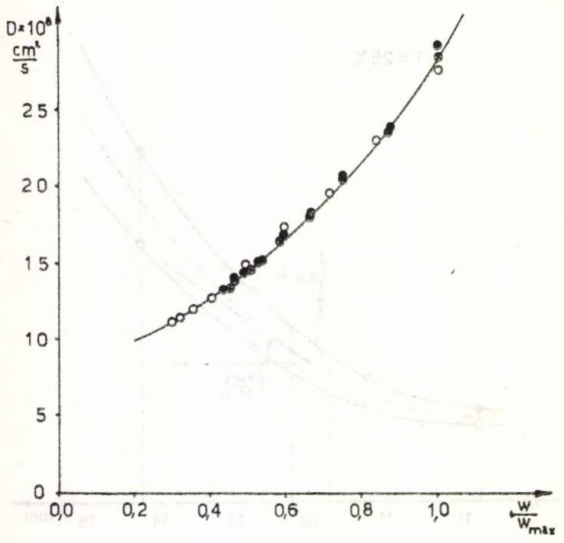


Fig. 9. Variația coeficientului de difuziune în funcție de umiditatea relativă a polimerului:
○ — $T = 25°C$ ◆ — $T = 40°C$; ● — $T = 55°C$.

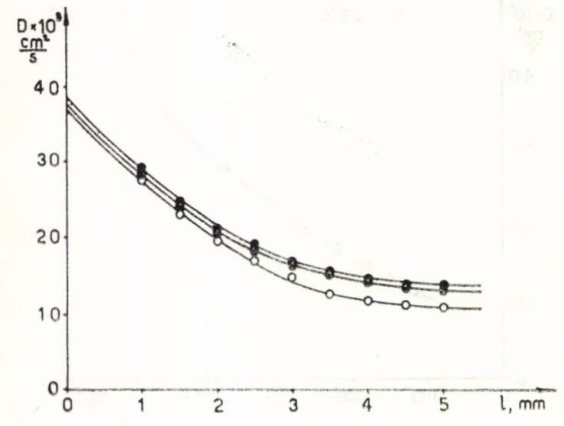


Fig. 10. Variația coeficientului de difuziune în funcție de adîncimea de pătrundere:
○ — $T = 25°C$; ⊕ — $T = 40°C$; ● — $T = 55°C$.

Rezultatele obținute sînt asemănătoare cu datele din literatură pentru dependența coeficientului de difuziune a apei de temperatură, la granulele de polietilentereftalat [13], și de umiditate și temperatură, la poliamidă [9], date obținute în procesul de uscare al acestor polimeri.

Gradul maxim de umidificare al polietilentereftalatului, la 25°C, timp de imersie de 672 ore și adîncime de pătrundere de 0,75 mm, s-a găsit de 0,45%.

Prin liniarizarea curbelor din figurile 4, 8, 9, și 10, pentru 25°C, s-au stabilit următoarele ecuații, [10]:

$$w = 0{,}22 \cdot e^{-0{,}34\, l}$$

$$D = 7{,}39 \cdot 10^{-8} \cdot e^{7{,}2\, w}$$

$$D = 7{,}6 \cdot 10^{-8} \cdot e^{1{,}36\, w/w_{max}}$$

$$D = 36{,}59 \cdot 10^{-8} \cdot e^{0{,}29\, l}$$

care reprezintă variația umidității în funcție de adîncimea de pătrundere și a coeficientului de difuziune în funcție de umiditate, umiditatea relativă și adîncimea de pătrundere.

Concluzii

Difuziunea apei lichide s-a studiat în procesul de umidificare a polietilentereftalatului, spre deosebire de cercetările prezentate în literatură [9, 12—14], unde difuziunea apei s-a studiat în procesul de uscare a polimerilor filabili (PET, poliamidă). Prin rezolvarea ecuațiilor diferențiale care descriu fenomenul de difuziune a apei în polimer, s-a stabilit dependența coeficienților de difuziune de umiditatea polimerului în cîteva cazuri particulare [9].

Pentru studiul difuziunii apei lichide în polietilentereftalat s-au utilizat probe cilindrice, în timp ce pentru studiile privind difuziunea lichidelor organice literatura [1—4] indică numai utilizarea filmelor de polimer de diferite dimensiuni.

Umiditatea difuzează în polietilentereftalat cu viteză inițială mare, care scade pe măsură ce crește distanța de la suprafața probei (fig. 3 și 4), ceea ce este în concordanță cu rezultatele obținute la difuziunea lichidelor organice [2, 6]. Se presupune că lichidele organice difuzează în polimer sub forma unui front care înaintează continuu atîta timp cît are loc penetrația. Înaintarea inițială este mai rapidă decît restul penetrației, fapt atribuit cavităților de suprafață sau rugozității induse în polimer de lichidul care difuzează [2]. Datorită rezultatelor obținute, asemănătoare, se poate presupune că și difuziunea apei lichide se produce prin mecanismul propus pentru difuziunea lichidelor organice.

Gradul maxim de umidificare determinat în probele cilindrice de polietilentereftalat, la 25°C, nu depășește 0,45% pentru timpi de imersie mari și adîncimi de pătrundere mici. Această valoare diferă de datele existente în literatură [15], fapt explicat prin modul de obținere diferit și porozitatea mult mai mică a probelor utilizate pentru această cercetare.

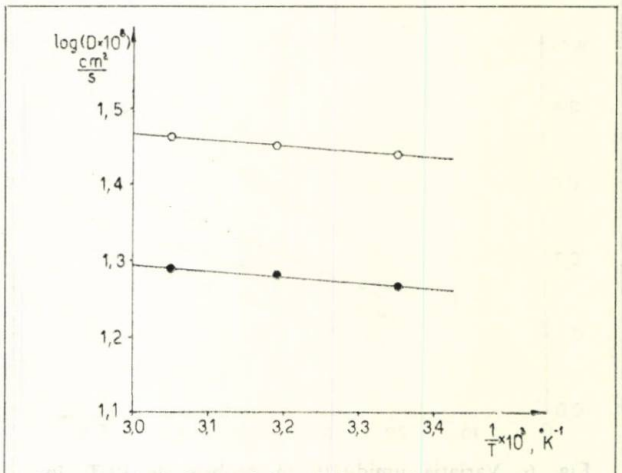


Fig. 11. Variația coeficientului de difuziune în funcție de temperatura apei:
○ — $l = 1{,}00$ mm; ● — $l = 2{,}25$ mm.

Coeficienţii de difuziune variază exponenţial cu umiditatea polimerului, cu adîncimea de pătrundere şi cu temperatura apei, ceea ce corespunde cu rezultatele obţinute de alţi cercetători [9, 11, 13]. Valorile determinate nu coincid datorită diferenţelor existente între caracteristicile polimerului luat în studiu (vîscozitate, punct de înmuiere, cristalinitate, porozitate etc.), cît şi a tehnicilor de experimentare utilizate în cercetările prezentate.

Notaţii

A_i — aria unui interval pe care coeficientul de difuziune se consideră constant;
D — coeficientul de difuziune a apei în polietilentereftalat;
l — adîncimea de pătrundere a apei în polimer;
r — raza curentă (distanţa de la axul probei la frontul de umiditate);
t — timpul de imersie a probelor;
T — temperatura lichidului;
w — umiditatea polimerului (g lichid/100 g polimer uscat);
$\frac{w}{r}$ — gradient de umiditate;
$\frac{w}{w_{max}}$ — umiditate relativă a polimerului.

Bibliografie

1. MAKAREWICZ, P. J., WILKES, G. L. şi BUDNITSKY, Y. J. Polymer Sci.; Polym. Phys. Edition, **16**, 1978, p. 1545.
2. MAKAREWICZ, P. J. şi WILKES, G. L. J. Polymer Sci., Polym. Phys. Edition, **16**, 1978, p. 1 530.
3. KANAMARU, K. şi SUGIRA, M. Kolloid Zeit., **1**, nr. 178, 1961, p. 9.
4. DESAI, A. B. şi WILKES, G. L. J. Polymer Sci., Symposion, **46**, 1974, p. 291.
5. INOUE, K. şi HOSHINO, S. J. Polymer Sci., Polym. Phys. Edition **14**, 1976, p. 1513.
6. MAKAREWICZ, P. J. şi WILKES, G. L. J. Polymer, Sci., Polym. Phys. Edition, **16**, 1978, p. 1559.
7. SHCHORI, E. şi GRODZINSHI, J. J. J. Appl. Polymer Sci., **20**, 1976, p. 773.
8. VOLINTIRU, T. şi IVAN, G. Introducere în fizico-chimia polimerilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1980.
9. KNEULE, F. Das Trocknen, Grundlagen der Chemischen Technik Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt am Main, 1975, p. 62. p. 138.
10. GLÜCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971, p. 118.
11. CRISTIAN, GH., Teză de doctorat, Institutul politehnic — Iaşi, 1977,
12. SCHMALZ, O. şi GRUNDKE, H. Faserforsch Textiltehnik, **20**, nr. 8, 1969, p. 382.
13. MEIER, E. Chem. Ing. Techn., **41**, nr. 7, 1969, p. 475.
14. MEIER, E. Chem. Ing. Techn., **42**, nr. 1, 1970, p. 21.
15. TUDOSE, R. Z. şi CORDUNEANU, I. Mat. plastice, **14**, nr. 1, 1977 p. 47.

Intrat în redacţie: 25.VIII.1980

recenzii

R. MOHILLA şi B. FERENCZ: Chemical Process Dynamics. **Dinamica proceselor chimice**, Ed. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982, 300 pag.

Dinamica proceselor chimice acoperă un domeniu comun ingineriei chimice şi a controlului proceselor. Scopul principal al autorilor a fost de a studia comportarea dinamică a instalaţiilor chimice pe baza unor ecuaţii fundamentale.

Tratarea sistematică a modelelor matematice ale instalaţiilor chimice prezentate în lucrare, permite elaborarea de modele şi pentru alte instalaţii. Rezultatele matematice care descriu comportarea dinamică a operaţiilor chimice sînt aplicabile direct calculelor impuse de controlul proceselor.

Lucrarea este împărţită în patru părţi: generalităţi, operaţii descrise cu ajutorul ecuaţiilor diferenţiale ordinare, operaţii descrise cu ajutorul ecuaţiilor diferenţiale parţiale şi analiza unor sisteme de control multiple folosite în industria chimică. În prima parte sînt prezentate fluxurile generale pe baza cărora pot fi caracterizate operaţiile unitare, indiferent de natura lor: fluxul masic, fluxul diferiţilor componenţi, fluxul de căldură şi fluxul impuls. În acest fel operaţii unitare complet diferite pot fi descrise cu acelaş sistem de ecuaţii diferenţiale, tratarea dinamicii proceselor chimice efectuîndu-se astfel pe o bază uniformă.

În cadrul operaţiilor descrise cu ajutorul ecuaţiilor diferenţiale ordinare sînt tratate sisteme care conţin fluxuri convective (debite de material solid şi fluid, stocarea lichidelor şi controlul nivelului, stocarea gazelor, procese de amestecare, încălzirea prin injecţie directă de abur), sisteme cu fluxuri convective şi de transfer (absorbţia în coloane cu talere, extracţia, transferul de căldură în schimbătoare, uscarea, condensarea şi evaporarea, rectificarea în coloane cu talere) şi sisteme combinate (reacţia în reactoare izoterme şi într-o serie de reactoare izoterme cu amestecare perfectă, reacţia în reactoare politropice).

În capitolul următor sînt descrise modele pentru procesele chimice exprimate cu ajutorul ecuaţiilor diferenţiale parţiale: transferul de căldură în regim neuniform, fluxul unui amestec multicomponent, absorbţia şi extracţia în coloane cu umplutură, dinamica schimbătoarelor de căldură, reacţia în reactoare tubulare izoterme şi neizoterme, fluxul de gaze şi de vapori prin conducte.

În ultimul capitol sînt analizate diferite sisteme de control folosite în industria chimică: controlul cu ajutorul unei variabile auxiliare, controlul raportului masic a mai multor fluide şi controlul în cascadă.

Deşi prezentarea este matematică, terminologia este clară şi accesibilă, adresîndu-se atît inginerilor din industria chimică şi petrochimică, cît şi celor care se ocupă de controlul proceselor.

ANA MARIA BURICATU

IONEL HAIDUC

Contribuții la chimia coordinativă a liganzilor ditiofosforici

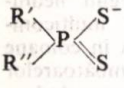
C.Z. 547.241—386

Articolul sintetizează rezultatele unor cercetări în chimia coordinativă a ditiofosfaților, ditiofosfinaților și ditiofosfaților, referitoare la: a) aducți cu mono- și diamine ai ditiofosfaților și ditiofosfonaților de nichel; b) extracția uraniului și toriului cu acizi dialchilditiofosforici în solvenți neapoși; c) derivați ai metalelor netranziționale — staniu, stibiu — cu liganzi ditiofosforici și ditiofosfinici; d) derivați organometalici cu plumb, mercur, staniu și stibiu ai acizilor ditiofosforici și fosfinici. În cadrul acestor cercetări s-a sintetizat un mare număr de compuși noi. Studiul structurii, prin metode spectroscopice și de difracție, a scos în evidență modalități variate de coordinare a liganzilor ditiofosforici.

The article reviews the research results in the coordination chemistry of dithiophosphates, dithiophosphinates and dithiophosphonates, dealing with: a) mono- and diamine adducts of nickel dithiophosphates and dithiophosphonates; b) solvent extraction of uranium and thorium with dialkyl-dithiophosphoric acids; c) non-transition metal (tin, antimony) derivatives of dithiophosphoric and dithiophosphinic ligands; d) organometallic derivatives of lead, mercury, tin and antimony with dithiophosphoric and dithiophosphinic acids. Within these investigations a large number of new compounds have been prepared. Structure investigation, with the aid of spectroscopic and diffraction methods, revealed varied coordination patterns of dithiophosphoric ligands.

Статья является обзором исследований в координационной химии дитиофосфатов, а именно: а) *аддукты дитиофосфатов и дитиофосфонатов никеля с моно-и диаминами;* б) *экстракция урана и тория с диалкилдитиофосфорными кислотами в неводных растворителях;* в) *производные непереходных металлов — олово, сурьма — с дитиофосфорными и дитиофосфиновыми кислотами;* г) *металлоорганические производные свинца, ртути, олова и сурьмы с дитиофосфорными и дитиофосфиновыми кислотами. В рамках этих исследований было получено большое число новых соединений. Исследование структуры спектроскопическими и дифракционными методами, выявило разные возможности координации дитиофосфорных лигандов.*

Anionii acizilor ditiofosfororganici, de tipul



R′ = R″ = OR ditiofosfați
R′ = R″ = R ditiofosfinați
R′ = R, R″ = OR ditiofosfonați

au reținut atenția în ultimii ani prin proprietățile lor remarcabile de a forma complecși cu numeroase metale [1, 2]. În același timp, derivații de zinc, plumb, stibiu și-au găsit aplicații practice de mare importanță, cea mai cunoscută — dar nu unică — este utilizarea ditiofosfaților metalici ca aditivi pentru uleiuri lubrefiante.

Interesul pentru folosirea anionilor ditiofosfororganici ca liganzi în chimia coordinativă este stimulat de cîteva proprietăți specifice: a) liganzii ditiofosfororganici prezintă variate modalități de coordinare, ilustrate în figura 1 (ca liganzi monodentați, bidentați și formatori de punți) [3]; b) ca liganzi bidentați formează cicluri anorganice mici (de patru atomi), relativ rare în chimia ciclurilor chelatice anorganice [4]; c) solubilitatea combinațiilor coordinative ale liganzilor ditiofosfororganici în solvenți organici (asociată cu o solubilitate redusă în apă) permite extracția cu solvenți organici a metalelor din soluții apoase; d) activitatea biologică a grupărilor ditiofosfororganice, asociată cu toxicitatea metalului, poate produce noi pesticide cu posibile utilizări în combaterea unor dăunători.

În ultimii ani în laboratorul nostru s-au studiat mai multe tipuri de combinații coordinative ale liganzilor ditiofosfororganici, cu metale tranziționale, netran-

Prof. dr. chim. IONEL HAIDUC, Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj-Napoca, Facultatea de tehnologie chimică.

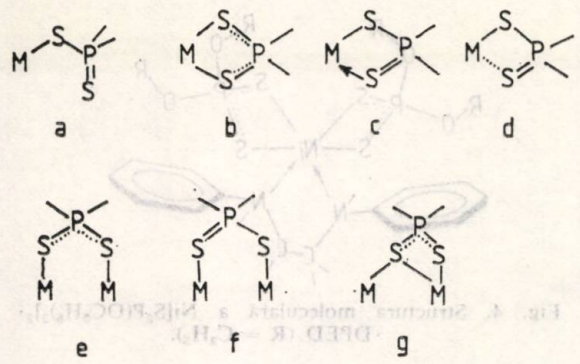


Fig. 1. Modalităţi de coordinare a liganzilor ditiofosforici:

a — ligand monodentat; *b* — ligand izobidentat; *c*, *d* — ligand anizobidentat; *e*, *f* — punte biconectivă; *g* — punte triconectivă.

ziţionale şi grupări organometalice. Articolul de faţă îşi propune să prezinte o sinteză a rezultatelor obţinute. În cercetările colectivului nostru au fost abordate patru aspecte importante:

1. Sinteza şi studiul structurii unor compuşi ai metalelor tranziţionale, în special aducţi ai complecşilor de nichel cu amine.

2. Extracţia metalelor, în particular uraniu şi toriu, cu solvenţi neapoşi, stabilindu-se mecanismul de extracţie, prin studii fizico-chimice şi prin izolarea în stare cristalină a unor complecşi formaţi în sistemele de extracţie.

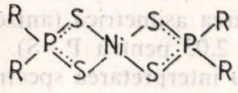
3. Sinteza şi studiul structurii unor compuşi ai metalelor netranziţionale (staniu, stibiu).

4. Sinteza şi studiul structurii unor derivaţi organometalici (cu plumb, mercur, staniu şi stibiu).

Rezultatele obţinute prezintă interes pentru chimia coordinativă şi organometalică mai ales datorită stabilirii unor modalităţi neobişnuite de coordinare a liganzilor ditiofosforici. În acelaşi timp experienţa cîştigată în sinteza acestor combinaţii poate constitui un punct de plecare pentru viitoare aplicaţii practice.

Compuşi coordinativi ai metalelor tranziţionale

Proprietatea liganzilor ditiofosforici de a forma complecşi de nichel (II) cu structură plan-patrată este binecunoscută [1, 2]:

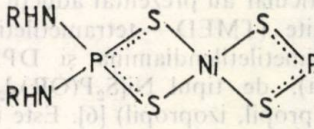


Aceste combinaţii coordinative adiţionează două molecule de amină, metalul devenind hexacoordinat. Adiţia unei singure molecule de amină, cu formarea de complecşi pentacoordinaţi este mult mai rară, dar eunoscută în chimia ditiofosfaţilor de nichel.

Cînd amina coordinată este monodentată, de exemplu piridina, complexul rezultat are structură *trans*, formată prin coordinarea aminei de o parte şi də alta a planului NiS_4 (fig. 2 a). Studiul unor aducţi cu diamine, sintetizaţi cu diferiţi liganzi ditiofosforici a stabilit mai multe structuri posibile (fig. 2 b-e), realizate în funcţie de natura aminei şi de condiţiile de reacţie [5—10].

Printre noile combinaţii obţinute se numără complecşi de nichel ai acizilor diorganoditiofosforici $Ni[S_2P(OR)_2]_2$ cu grupări R = fenoxietil ($OCH_2CH_2OC_6H_5$), α-naftil şi β-naftil [7]. Cu amine terţiare ca piridina şi picolinele aceşti complecşi formează aducţi cu structură *trans*, de tipul indicat în figura 2 a [9, 10]. Complecşi de acelaşi tip s-au obţinut cu acidul difenilditiofosforic, (L = piridină, picoline), $Ni[S_2P(OC_6H_5)_2]_2 . 2L$ [10].

Obţinerea de complecşi cu amide ale acizilor ditiofosforici este mai dificilă, dar s-a reuşit sinteza unui compus derivat de la anilină (R = C_6H_5) [7]:



Complecşii cu diamine prezintă structuri variate. Diaminele cu atomii de azot în poziţie *orto* (de ex. *orto*-fenilendiamina, α, α′-bipiridilul, ortofenantrolina) formează aducţi 1 : 1 cu structură hexacoordinată *cis* (fig. 2 b) [8 — 10] iar diaminele cu atomii de azot situaţi în poziţii mai îndepărtate (*p*, *p*′-diaminobifenilul, *p*-fenilendiamina, 4, 4′-bipiridilul) care nu permit închiderea unui ciclu chelatic formează aducţi cu structură polimeră (fig. 2 e).

S-a constatat că aminele cu mare capacitate donoare pot forma aducţi 1 : 2, de compoziţie $Ni[S_2P(OR)_2]_2 . 2$-diamină, prin dezlocuirea sulfului coordinat, formînd complecşi cu grupări ditiofosforice coordinate monodentat (fig. 2 c) (de exemplu cu R = alchil sau fenil; diamină = *o*-fenilendiamină [5, 8]; R = etil, izopropil; diamina = N,N′-dimetiletilendiamina [6]) sau cu o grupare ditiofosforică ionică, expulzată din prima sferă de coordinare (fig. 2 d) (de exemplu cu R = fenil L = *o*-fenilendiamina [5]).

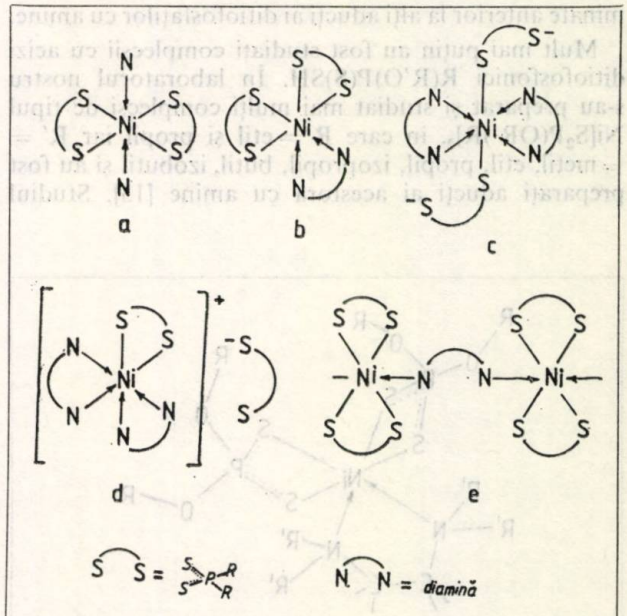


Fig. 2. Structura aducţilor cu amine ai ditiofosfaţilor de nichel.

Dezlocuirea totală a liganzilor ditiofosforici este, de asemenea posibilă, și în aducții cu raport de combinare 1 : 3 ditiofosfat : diamină, nichelul devine hexacoordinat prin legarea a trei molecule de diamină și ieșirea ditiofosfatului din prima sferă de coordinare, $[Ni(diamină)_3][S_2P(OR)_2]_2$ (de exemplu cu R = fenil; diamină = *o*-fenilendiamină, ortofenantrolină, 2,2'-dipiridil [5]).

Aceste structuri pot fi identificate cu ajutorul metodelor spectroscopice; în special spectrele de absorbție în infraroșu dau informații despre modul de coordinare al aminei, mai ușor de interpretat cînd acestea conțin grupări NH_2.

Un interes particular au prezentat aducții cu etilendiamine substituite (TMED — tetrametiletilendiamina, DMED — dimetiletilendiamina și DPED — difeniletilendiamina), de tipul $Ni[S_2P(OR)_2]_2 \cdot$ diamină (R = metil, etil, propil, izopropil) [6]. Este interesant de remarcat influența substituției la atomul de azot asupra capacității coordinative a etilendiaminei (en). Astfel etilendiamina nesubstituită, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, dezlocuiește ligandul ditiofosforic, expulzîndu-l din prima sferă de coordinare, cu formarea $[Ni(en)_3][S_2P(OR)_2]_2$; în schimb dimetiletilendiamina, $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$, dezlocuiește o singură moleculă ditiofosforică formînd $Ni[S_2P(OR)_2]_2 \cdot 2DMED$, (fig. 2 d), iar tetrametiletilendiamina, $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ se adiționează fără a dezlocui ligandul ditiofosforic formînd $Ni[S_2P(OR)_2]_2 \cdot TMED$, cu structură hexacoordinată (fig. 2 b).

Structurile moleculare ale aducților $Ni[S_2P(OC_2H_5)_2]_2$ cu TMED și DPED au fost confirmate prin difracție de raze X [11, 12] și sînt indicate schematic în figurile 3 și 4 (atomii de hidrogen nu s-au indicat).

O constatare interesantă a fost aceea că distanțele interatomice Ni—S sînt inegale în aceste molecule. Lungimea legăturilor Ni—S aflate în poziție *trans* față de atomul de azot diferă de a celor aflate în poziție *trans* față de un atom de sulf. O asemenea deosebire nu a mai fost sesizată în structurile determinate anterior la alți aducți ai ditiofosfaților cu amine.

Mult mai puțin au fost studiați complecșii cu acizi ditiofosfonici R(R'O)P(S)SH. În laboratorul nostru s-au preparat și studiat mai mulți complecși de tipul $Ni[S_2P(OR')R]_2$, în care R = etil și propil iar R' = = metil, etil, propil, izopropil, butil, izobutil și au fost preparați aducți ai acestora cu amine [13]. Studiul

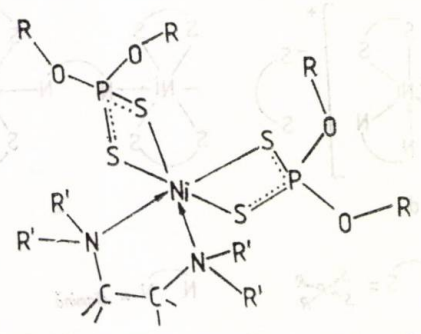


Fig. 3. Structura moleculară a $Ni[S_2P(OC_2H_5)_2]_2 \cdot TMED$ (R = C_2H_5; R' = CH_3).

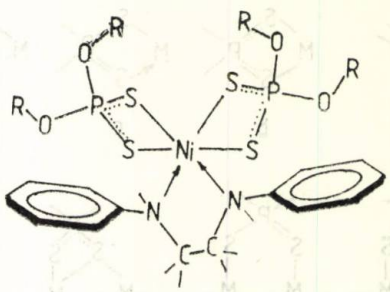


Fig. 4. Structura moleculară a $Ni[S_2P(OC_2H_5)_2]_2 \cdot DPED$ (R = C_2H_5).

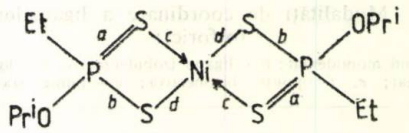
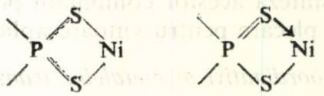


Fig. 5. Structura moleculară a $Ni[S_2PC_2H_5(OC_3H_7—i)]_2$ (R = etil, Pr^i = izopropil): a = 1,901 Å; b = 2,031 Å; c = 2,262 Å; d = 2,116 Å

structurii moleculare a compusului $Ni[S_2P(OPr^i)Et]_2$ (Et = etil, Pr^i = izopropil) a dat un rezultat cu totul neașteptat: legăturile fosfor-sulf sînt inegale, lungimile lor corespunzînd valorilor cunoscute pentru legătura simplă P—S (1,901 Å) și dublă P=S (2,031 Å) [14]. Legăturile Ni—S sînt, de asemenea, inegale în complex. Coordinarea celor patru atomi de sulf în jurul nichelului este tot plan patrată, dar distanțele interatomice inegale determină o deformare. Structura este reprezentată schematic în figura 5.

Această structură se deosebește net de a ditiofosfaților de nichel, în care toate legăturile P—S (și respectiv Ni—S) sînt identice. Prin urmare modalitățile de coordinare a liganzilor ditiofosforici bidentați, reprezentate prin formulele:



nu sînt echivalente, cum se consideră de obicei. Este interesant de remarcat că în coordinarea simetrică (izobidentată) a grupei PS_2, legăturile P—S au lungime intermediară (1,98 Å) între valorile observate pentru coordinarea asimetrică (anizobidentată), (1,90 pentru P=S și 2,03 pentru P—S).

În legătură cu interpretarea spectrelor de absorbție în infraroșu ale complecșilor cu liganzi dialchilditiofosforici s-au ivit dificultăți în atribuirea frecvențelor de vibrație ale legăturilor P—S. Pentru a se obține informații cu privire la frecvențele acestor vibrații s-au întreprins analize în coordonate normale pe modele simplificate a doi reprezentanți de bază și anume anionul $(CH_3)_2PS_2^-$ [15] și complexul $Ni[S_2P(CH_3)_2]_2$ [16]. S-a constatat astfel că vibrațiile P—S și P—C sînt puternic cuplate, ceea ce îndeamnă la prudență în atribuirea benzilor PS. Împreună cu datele publicate de alți autori [17], referitoare la spectrul de vibrație al $Ni[S_2P(OCH_3)_2]_2$ aceste rezultate au fost deosebit de utile în interpretarea spectrelor IR.

Extracția uraniului cu acizi dialchilditiofosforici în solvenți neapoși

Acizii dialchilditiofosforici $(RO)_2P(S)SH$ (cu R = = etil, propil, butil, 2-etilhexil) au fost utilizați ca agenți de complexare la extracția uraniului din soluții apoase, cu solvenți nemiscibili (butanol, benzen) [18—24]. Procedeul fusese descris anterior în literatura de patente [25, 26] dar nu au fost publicate date referitoare la mecanism sau la factorii care influențează procesul de extracție. S-a stabilit că extracția în n-butanol [18, 19] decurge prin complecși de compoziție $UO_2[S_2P(OR)_2]_2$ care probabil adiționează și molecule de solvent. Extracția în benzen are loc cu coeficienți de distribuție modești [21], dar este puternic influențată de prezența tributilfosfatului [22], butanolului [23], trifenilfosfinoxidului [24], ceea ce sugerează că acești compuși cu oxigen se coordinează suplimentar la ditiofosfatul de uranil:

$$[UO_2^{2+}]_{aq} + [(RO)_2P(S)SH]_s \rightleftharpoons [UO_2[S_2P(OR)_2]_2 \cdot nL]_s$$

producînd o creștere sinergică a extracției. Concluzia a fost confirmată prin izolarea în stare cristalină a unor aducți de tipul $UO_2[S_2P(OR)_2]_2.OP(C_6H_5)_3$ [27]. Nu este surprinzător faptul că se obțin coeficienții de distribuție cei mai mari cu acizi dialchilditiofosforici care conțin grupări alchilice lungi (n-butil, 2-etilhexil).

Acizii dialchilditiofosforici pot servi și ca agenți de extracție pentru toriu. În acest caz speciile extrase au compoziția $Th[S_2P(OR)_2]_4$, extracția fiind, de asemenea, favorizată de grupările alchilice lungi [28].

Compuși ai metalelor netranziționale

Derivații acizilor ditiofosfororganici cu metale netranziționale au fost studiați mai puțin decît cei ai metalelor tranziționale. Unele date din literatură sugerau că asemenea compuși ar putea prezenta interes din punct de vedere structural, datorită modalităților de coordinare diferite ale liganzilor ditiofosforici față de metalele netranziționale.

Cercetarea ditiofosfaților de staniu(IV) a fost abordată în legătură cu studii asupra unor compuși analogi organostanici (citați în continuare). Reacțiile dintre tetraclorura de staniu și ditiofosfații alcalini au drept rezultat substituirea clorului, cu formarea unor ditiofosfați de staniu(IV). Substituirea totală este dificilă și cei mai stabili sînt derivații disubstituiți (n = 2) [29].

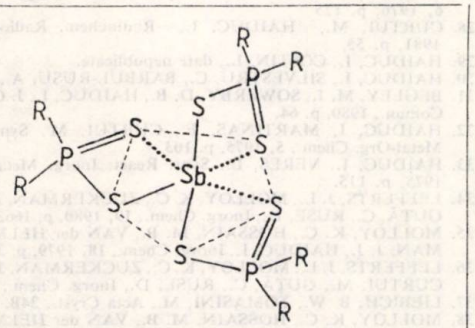


Fig. 6. Structura moleculară a $Sb[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ ($R = C_6H_5$).

$$SnCl_4 + nMS_2P(OR)_2 \rightarrow Sn[S_2P(OR)_2]_nCl_{4-n}$$

n = 4; R = etil, izopropil
n = 3; R = etil, izobutil
n = 2; R = metil, etil
n = 1; R = etil

Realizarea tuturor celor patru trepte de substituție, cu izolarea compușilor corespunzători reușește numai cu anionul dietilditiofosforic [29].

Dialchilditiofosfații și ditiofosfinații alcalini reacționează cu triclorura de stibiu, formînd produse trisubstituite $Sb[S_2P(OR)_2]_3$, (R = metil, etil, izopropil, butil, izobutil, sec-butil) și $Sb(S_2PR_2)_3$ (R = metil, etil, fenil) [30]. Dimetil- și diizopropil ditiofosfații au structură octaedrică cu liganzi ditiofosforici anizobidentați (fiig. 1. d), în care se pot distinge legături simple P—S (2,03—2,04 Å), și duble P=S (1,93—1,94). O structură cu totul deosebită a fost pusă în evidență prin difracție cu raze X [31], pentru difenilditiofosfinatul de stibiu $Sb[S_2P(C_6H_5)_2]_3$. Acest compus reprezintă un caz extrem de rar, de coordinare pentagonal piramidală, cei 6 atomi de sulf ai ligandului înconjurînd atomul central de stibiu în acest mod puțin obișnuit. Se remarcă, de asemenea, neechivalența legăturilor fosfor-sulf (P—S 2,05—2,09 Å și P=S 1,96—1,98 Å) și prezența perechii de electroni neparticipanți stereochimic active. Structura moleculară este redată schematic în figura 6.

Derivații organometalici ai acizilor organoditiofosforici

Derivații organometalici ai acizilor ditiofosforici au fost studiați extrem de puțin în literatură. Cuplarea grupării tiofosfororganice biologic active cu grupări toxice organometalice ar putea furniza compuși cu acțiune pesticidă interesantă. Domeniul oferă posibilități multiple pentru studii preparative și spectroscopice sau structurale.

Halogenurile plumb-organice, precum și oxizii sau hidroxizii, reacționează cu dialchilditiofosfații alcalini sau cu acizii liberi, formînd dialchilditiofosfații plumb-organici, substanțe cristaline, stabile, solubile în solvenți organici [32].

$$\left.\begin{array}{l} R_3PbCl + NaS_2P(OR')_2 \\ R_3PbOH + HS(S)P(OR')_2 \end{array}\right| \rightarrow R_3PbS_2P(OR')_2$$

R = fenil: R' = metil, etil, propil, butil

$$R_2PbX_2 + 2\,NaS_2P(OR')_2 \rightarrow R_2Pb[S_2P(OR')_2]_2$$

X = Cl; R = fenil; R' = metil, etil, fenil

În mod asemănător se obțin derivații fenilmercurici [33]:

$$RHgOCOCH_3 + HS(S)P(OR')_2 \rightarrow R—Hg—S_2P(OR')_2$$

R = fenil, *p*-aminofenil; R' = metil, etil, propil, izopropil, fenil

S-au preparat, de asemenea, numeroși compuși organostanici. Astfel, clorurile sau hidroxizii triorganostanici reacționează ușor cu ditiofosfații metalelor alcaline sau cu acizii liberi, formînd ditiofosfații corespunzători [34]:

$$\left.\begin{array}{l} R_3SnOH + HS(S)P(OR')_2 \\ R_3SnCl + MS_2P(OR')_2 \end{array}\right| \rightarrow R_3SnS_2P(OR')_2$$

R = metil, fenil, ciclohexil; R' = metil, etil, propil, izopropil, butil

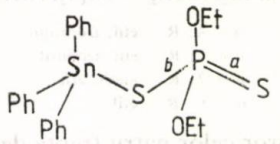


Fig. 7. Structura moleculară a $(C_6H_5)_3Sn—S(S)P(OC_2H_5)_2$:
(Et = etil, Ph = fenil). *a* — P = S 1,931 Å; *b* — P—S 2,054 Å

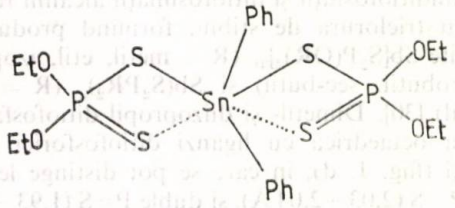


Fig. 8. Structura moleculară a $(C_6H_5)_2Sn[S_2P(OC_2H_5)_2]_2$:
(Ph = fenil, Et = etil):
P—S 2,03; P = S 1,93 Å; Sn—S 2,48 Å, S...Sn 3,20 Å, ∢ Ph—Sn—Ph 135°.

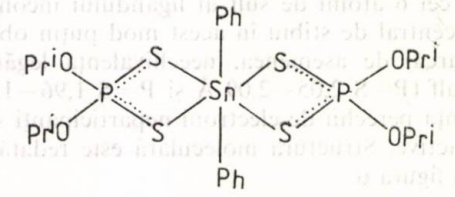


Fig. 9. Structura moleculară a $(C_6H_5)_2Sn[S_2P(OC_3H_7—i)_2]_2$:
(Ph = fenil, Pr^i = izopropil).
P—S 2,00; Sn—S 2,68 Å, ∢ Ph—Sn—Ph 180°.

Studiul acestor compuşi prin spectroscopie Mössbauer a indicat că derivaţii de trimetilstaniu sînt pentacoordinaţi (ditiofosfatul bidentat), iar derivaţii de trifenilstaniu sînt tetracoordinaţi (ditiofosfatul monodentat) [34]. Determinarea structurii moleculare a dietilditiofosfatului de trifenilstaniu prin difracţie de raze X a confirmat coordinarea monodentată a ligandului dietilditiofosforic [35]. Structura este redată schematic în figura 7.

Derivaţii diorganostanici se prepară în mod analog [36]:

$$\left.\begin{array}{l} R_2SnCl_2 + 2\ MS_2P(OR')_2 \\ R_2SnO + 2\ HS(S)P(OR')_2 \end{array}\right] \rightarrow R_2Sn[S_2P(OR')]_2$$

R = metil, fenil; R' = metil, etil, propil, izopropil, butil

Studiile Mössbauer indică o structură hexacoordinată pentru aceşti derivaţi de staniu deci coordinare bidentată a ligandului ditiofosforic [36]. Investigarea structurii moleculare prin difracţie cu raze X a scos în evidenţă un rezultat neaşteptat şi anume; în timp ce în derivatul dietilditiofosforic $(C_6H_5)_2Sn[S_2P(OC_2H_5)_2]_2$ ligandul este anizobidentat (asimetric) [37] (fig. 8), în derivatul diizopropilditiofosforic $(C_6H_5)_2Sn[S_2P(OC_3H_7—i)_2]_2$ ligandul este izobidentat (simetric) [38] (fig. 9). Se mai remarcă unele particularităţi ale acestor compuşi. În compusul cu grupări anizobidentate distanţa interatomică Sn . . . S de 3,20 este mai lungă decît o legătură covalentă Sn—S (cca. 2,5 Å) dar mai scurtă (!) decît suma razelor Van der Waals (ca. 4 Å), indicînd un tip de interacţiune intermediar între o legătură chimică şi forţele intermoleculare Van der Waals. Deosebirile structurale dintre cei doi compuşi sînt deocamdată greu de explicat.

S-au întreprins şi cercetări asupra derivaţilor stibiu-organici. Reacţiile halogenurilor de organo-stibiu pentavalent cu ditiofosfaţi şi ditiofosfinaţi au condus la reducerea compusului stibiu-organic şi formarea unor disulfuri fosfororganice [39]:

$$R_3SbBr_2 + 2\ MS_2PR'_2 \longrightarrow SbR_3 + R'_2P—\underset{\underset{S}{\|}}{S}—\underset{\underset{S}{\|}}{S}—PR'_2$$

R = fenil; R' = metoxi, etoxi, izopropoxi, etil, fenil

dar cu compuşi organici de stibiu trivalent se pot obţine derivaţii acizilor ditiofosforici [39]:

$$R_2SbOCOCH_3 + MS_2PR'_2 \rightarrow R_2Sb—S_2PR'_2$$

R = fenil; R' = etil, fenil, etoxi, izopropoxi

Cercetările asupra acestor compuşi continuă.

Bibliografie

1. WASSON, J. R., WOLTERMANN, G. M., STOKLOSA, H. J., Fortsc. Chem. Forsch. (Topics Current Chem.) **35**, 1973, p. 65.
2. KUCHEN, W., HERTEL, H., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **8**, 1969, p. 89.
3. HAIDUC, I., Revs. Inorg. Chem. sub tipar.
4. HAIDUC, I., „The Chemistry of Inorganic Ring Systems". Wiley Interscience, London, New-York, 1970. **2**, p. 995.
5. MICU-SEMENIUC, R., SILAGHI—DUMITRESCU, L. şi HAIDUC, I., Inorg. Chim. Acta. **17**, 1976, p. 5.
6. CONSTANTINESCU, R., MARTINAŞ, F. şi HAIDUC, I. Inorg. Chim. Act. **19**, 1976, p. 105.
7. MICU-SEMENIUC, R., SILAGHI-DUMITRESCU, L. şi HAIDUC, I., Inorg. Chim. Acta, **33**, 1979, p. 281.
8. MICU-SEMENIUC, R., SILAGHI-DUMITRESCU, L. CHIRILĂ, N. şi HAIDUC, I. Rev. Roumaine Chim. **25**, 1980, p. 1025.
9. MICU-SEMENIUC, R., OPRIŞ, C. şi HAIDUC, I. Rev. Roumaine Chim. **25**, 1980, p. 1489.
10. MICU-SEMENIUC, R., VESA, F. şi HAIDUC, I. Studia Univ. Babeş Bolyai, Chemia, **25**, nr. 2, 1980, p. 44
11. SOWERBY, D. B. şi HAIDUC, I., Inorg. Chim. Acta, **17**, 1976, p. 15.
12. SOWERBY, D. B. şi HAIDUC, I., Inorg Nucl. Chem. Letters, **12**, 1976, p. 791.
13. HAIDUC, I. şi CONSTANTINESCU, R., rezultate nepublicate.
14. BONE, S. P., SOWERBY, D. B., CONSTANTINESCU, R. şi HAIDUC, I. J. Chem. Res., 1979, p. S69.
15. SILAGHI-DUMITRESCU, J. şi HAIDUC, I. Rev. Roumaine Chim., **25**, 1980, p. 815.
16. SILAGHI-DUMITRESCU, J., HAIDUC I., Rev. Roumaine Chim., **25**, 1980, p. 823.
17. RUDZINSKI, W., BEHNKE, G. T., FERNANDO, Q., Inorg. Chem. **16**, 1977, p. 1206.
18. MARCU, G., CURTUI, M., HAIDUC, I., J. Inorg. Nucl. Chem., **39**, 1977, p. 1415.
19. CURTUI, M., MARCU, G., DIACONEASA, M., HAIDUC, I., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, **21**, 1976, p. 63.
20. CURTUI, M., MARCU, G., HAIDUC, I., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, **21**, 1976, p. 74.
21. CURTUI, M., HAIDUC, I., MARCU, G., J. Radioanal. Chem. **44**, 1978, p. 109.
22. HAIDUC, I., MARCU, G. şi CURTUI, M., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 625.
23. MARCU, G., HAIDUC, I., CURTUI, M., Studia Univ. Babeş-Bolyai., Chemia, **22**, nr. 2, 1977, p. 49.
24. CURTUI, M., HAIDUC, I., J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 1981, p. 1076.
25. * * * ESSO Research Eng. Co. Patent britanic, 799 627 1958; Chem Abstr. **53**, 2557 1959.
26. ERTELT, H. R., KNAPP, C. L., APPELDOOM, J. K., Brevet S.U.A. 2.904.568 1959; Chem. Abstr., **54**, 15203 1960.
27. HAIDUC, I., CURTUI, M., Synt. React. Inorg. Metal-Org. Chem. **6**, 1976, p. 125
28. CURTUI, M., HAIDUC, I., Radiochem. Radioanal. Letters, **50**, 1981, p. 55.
29. HAIDUC, I., COSTIN, L., date nepublicate.
30. HAIDUC, I., SILVESTRU, C., BARBUL-RUSU, A., date nepublicate.
31. BEGLEY, M. J., SOWERBY, D. B., HAIDUC, I., J. Chem. Soc. Chem. Comun., 1980, p. 64.
32. HAIDUC, I, MARTINAŞ, F., CURTUI, M. Synt. React. Inorg., Metal-Org. Chem., **5**, 1975, p. 103
33. HAIDUC, I., VEREŞ, E., Synt. React. Inorg. Metal-Org. Chem., **5**, 1975, p. 115.
34. LEFFERTS, J. L., MOLLOY, K. C., ZUCKERMAN, J. J., HAIDUC, I. GUŢĂ, C., RUSE, D., Inorg. Chem., **19**, 1980, p. 1662.
35. MOLLOY, K. C., HOSSAIN, M. B., VAN der HELM, D., ZUCKERMAN, J. J., HAIDUC, I., Inorg. Chem., **18**, 1979, p. 3507.
36. LEFFERTS, J. L., MOLLOY, K. C., ZUCKERMAN, J. J., HAIDUC, I., CURTUI, M., GUŢĂ, C., RUSE, D., Inorg. Chem., 19, 1980, p.2861.
37. LIEBICH, B. W., TOMASINI, M., Acta Cryst., 34B, 1978, p. 944.
38. MOLLOY, K. C., HOSSAIN, M. B., VAN der HELM, D., ZUCKERMAN, J. J., HAIDUC, I, Inorg. Chem., **19**, 1980, p. 2041.
39. HAIDUC, I., SILVESTRU, C., date nepublicate

Intrat în redacţie : 17.X.1981.

PETRU ONU
CONSTANTIN LUCA
NICOLAE BÎLBĂ
VASILE ABABI
ANGELICA POPA
GELU BOURCEANU

Posibilităţi de valorificare a produsului lichid rezultat de la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc

III. Prelucrarea şi valorificarea produsului lichid

C.Z. 678.76.004.8

S-au cercetat posibilităţile de prelucrare a produsului lichid rezultat la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc, prin distilare fracţionată la presiunea atmosferică şi la presiune scăzută şi prin extracţie cu dietilen-glicol-apă a hidrocarburilor aromatice. De asemenea, s-au indicat direcţiile de utilizare a fracţiunilor obţinute.

The possibilities to process the liquid product resulting from the thermal degradation of the rubber wastes by fractional distillation at atmospheric pressure and at low pressure and by extraction of aromatic hydrocarbons with diethylene-glycol-water, were investigated. The application fields of the obtained fractions were also indicated.

Изучались возможности переработки жидкого продукта, образующегося при термическом разложении резиновых отходов, применяя фракционированную дистилляцию при атмосферном и пониженном давлении и экстракцию смесью диэтиленгликоль-вода ароматических углеводородов. Перечислены, также, направления использования получаемых фракций.

Actualmente, pe plan mondial, există o tendinţă tot mai mare de reintroducere în circuitul economic, sub diferite forme, a tuturor produselor ce rezultă de la valorificarea deşeurilor de cauciuc [1—5]. Acest lucru se efectuează atît în scopul lărgirii bazei de materii prime, cît şi al evitării poluării mediului înconjurător.

Importanţa valorificării acestor deşeuri reiese din faptul că, anual, pe ansamblul economiei naţionale, rezultă cantităţi mari de cauciuc uzat, în special de tip butadien-α-metilstirenic, cantitate care pînă în prezent nu şi-a găsit o utilizare eficientă. Majoritatea cauciucului uzat se prezintă sub formă de anvelope. Pentru a mări durata şi gradul de utilizare a acestora, o parte sînt recondiţionate prin reşapare. Numărul de recondiţionări este limitat, astfel că în final anvelopele uzate trebuie valorificate în alte scopuri.

În lucrările anterioare [6, 7] s-a cercetat detaliat, calitativ şi cantitativ, compoziţia produsului lichid rezultat la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc. În această lucrare, s-au studiat posibilităţile de prelucrare şi de valorificare a produsului lichid, de aceeaşi provenienţă.

Partea experimentală

Produsul lichid rezultat de la descompunerea termică a cauciucului uzat s-a fracţionat prin distilare la presiune atmosferică şi sub vid. Distilarea atmosferică s-a condus în următoarele limite de temperatură: 25—60, 60—110, 110—210 şi 25—210°C. Reziduul rămas s-a fracţionat la presiunea de 2—10 mm Hg şi temperatura de 40—180°C.

Produsul lichid iniţial are o compoziţie complexă şi reprezintă practic un concentrat, în special de hidrocarburi aromatice.

Experimental s-a încercat separarea acestora prin extracţie cu dietilenglicol—apă (10—15%), lucrîndu-se cu un raport solvent/fracţiune de 10/1—20/1. Extracţia s-a condus la temperaturi cuprinse între 30 şi 130°C, timp de 5—60 min şi sub agitare continuă. După răcire, s-au separat cele două fracţiuni nemiscibile. Prin distilarea extractului s-au obţinut hidrocarburile aromatice din amestecul lor cu dietilenglicolul. Apa distilă odată cu hidrocarburile aromatice şi se separă datorită nemiscibilităţii componentelor.

Rezultate şi discuţii

Prin analiză cromatografică s-a constatat că produsul lichid iniţial conţine următoarele clase de compuşi organici: alcani, izoalcani, cicloalcani, alchene, diene, hidrocarburi aromatice, compuşi cu oxigen [6, 7]. Luîndu-se în considerare compoziţia, pe baza temperaturilor de fierbere a componenţilor, se propun variantele de prelucrare prezentate în schema din figura 1.

Nota II a apărut în Rev. Chim. 33, nr. 1, 1982, p. 27.

Dr. chim. PETRU ONU, dr. chim. CONSTANTIN LUCA, dr. chim. NICOLAE BILBĂ, prof. dr. doc. VASILE ABABI, prof. dr. chim. ANGELICA POPA şi dr. chim. GELU BOURCEANU, Institutul politehnic-Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

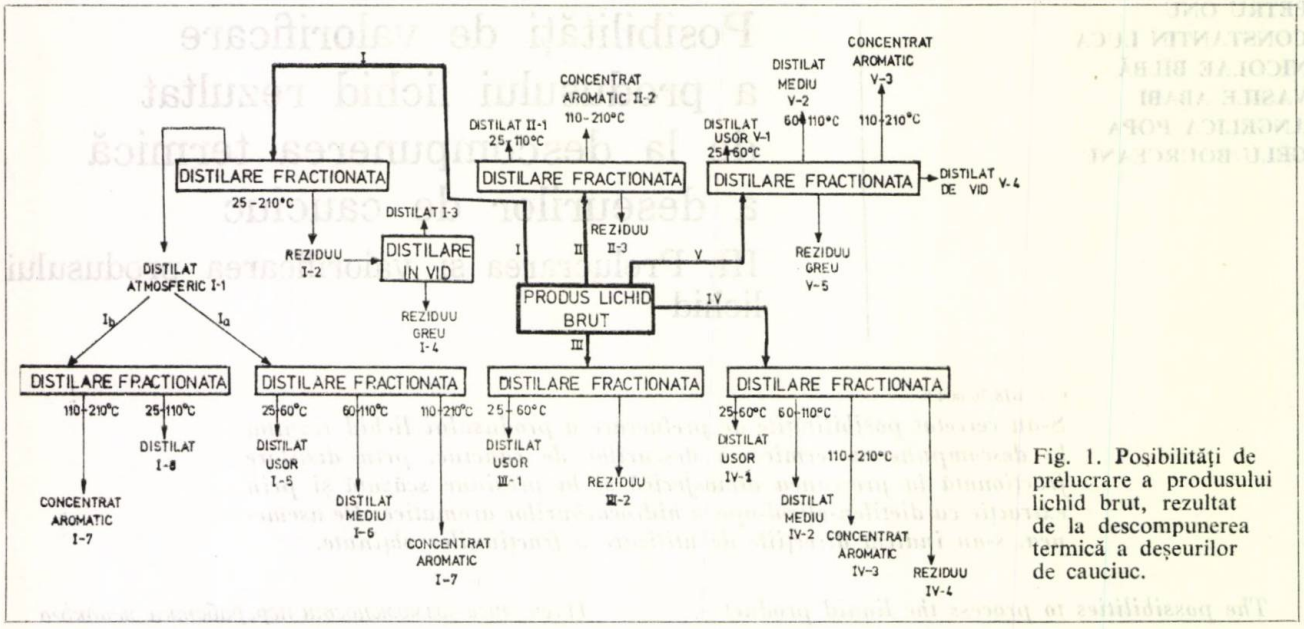


Fig. 1. Posibilităţi de prelucrare a produsului lichid brut, rezultat de la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc.

Prelucrarea produsului lichid brut conform variantei I presupune distilarea fracţionată la presiune atmosferică, între 25 şi 210°C, cu obţinerea a două fracţiuni: distilatul I—1, reprezentînd 30—33%, şi reziduul I—2, reprezentînd 64—67% din masa iniţială. Distilatul I—1 poate fi prelucrat prin două variante, I_a şi I_b. Varianta I_a presupune o nouă distilare fracţionată, cu separarea a trei noi fracţiuni: distilatul uşor I—5, între 25 şi 60°C, distilatul mediu I—6, între 60 şi 110°C, şi concentratul aromatic I—7, între 110 şi 210°C. Varianta I_b presupune fracţionarea între 25 şi 110°C, cu obţinerea fracţiunii I—8, reziduul rămas fiind concentratul aromatic I—7.

Reziduul I—2 rămas de la distilarea atmosferică a produsului lichid brut se supune distilării la presiunea de 2—10 mm Hg, între 40 şi 180°C şi în atmosferă de argon. Se obţine un distilat de vid I—3 şi un reziduu greu I—4.

Fracţiunea I—5, separată între 25 şi 60°C, reprezintă 8—11% din I—1 şi conţine izoalcani, izoalchene, alchene şi diene, în general hidrocarburi cu 5—7 atomi de carbon în moleculă.

Fracţiunea I—6, separată între 60 şi 110°C, reprezintă 12—15% din I—1 şi conţine cantităţi mici de alchene, izoalchene, cicloalcani, benzen, puţin toluen, compuşi cu oxigen.

Fracţiunea I—7, separată între 110 şi 210°C, reprezintă 75—78% din I—1 şi conţine în special hidrocarburi aromatice: toluen, etil—benzen, izopropilbenzen, *o*-, *m*- şi *p*-xilen, *o*-, *m*- şi *p*-cimen, stiren, α-metilstiren, precum şi alte hidrocarburi aromatice.

Dacă din distilatul I—1 interesează, în special, concentratul aromatic I—7, valorificarea se poate realiza după varianta I_b. În acest mod se obţin distilatul I—8 şi reziduul rămas I—7.

Prelucrarea produsului lichid brut conform variantei II (fig. 1) presupune distilarea fracţionată între limitele 25—110 şi 110—210°C, cu obţinerea a trei fracţiuni: distilatul II—1, reprezentînd 6—8,5%, distilatul II—2, respectiv concentratul aromatic într-o proporţie de 24,5—33%, şi reziduul II—3, reprezentînd 61—67%.

Prelucrarea produsului lichid brut după varianta a III-a permite obţinerea, în special, a alchenelor, izoalchenelor, izoalcanilor şi dienelor, care separă între 25 şi 60°C. Prin distilare atmosferică se obţine între 25 şi 60°C o fracţiune uşoară III—1, reprezentînd 2,4—3,6%, şi un reziduu III—2, reprezentînd 96,4—97,6%.

Prelucrarea produsului lichid brut conform variantei IV (fig. 1) presupune distilarea fracţionată a produsului lichid la presiune atmosferică, cu obţinerea fracţiunilor: distilat uşor IV—1, între 25 şi 60°C, reprezentînd 1—10%, distilat mediu IV—2, între 60 şi 110°C, reprezentînd 2—15%, concentrat aromatic IV—3, între 110 şi 210°C, reprezentînd 20—35% şi reziduu IV—4, reprezentînd 60—75%. În acest mod se pot valorifica hidrocarburile nesaturate inferioare, precum şi cele aromatice.

Prelucrarea produsului lichid brut conform variantei V permite valorificarea superioară a tuturor componentelor şi se realizează prin distilare atmosferică între 25—60, 60—110 şi 110—210°C, urmată de distilarea în vid a reziduului rămas la 40—180°C şi 2—10 mm Hg. În acest fel se obţin fracţiunile: distilat uşor V—1, bogat în alchene, izoalchene, diene şi izoalcani; distilat mediu V—2, bogat în alchene şi izoalchene cu 6—7 atomi de carbon, cicloalcani, izoalcani, benzen, o parte din toluen, compuşi organici cu oxigen; concentrat aromatic V—3; distilat de vid V—4, bogat în hidrocarburi aromatice alchilate şi condensate, a cărui putere calorică superioară este de 10 000—10 400 kcal/kg; reziduul greu de vid V—5, avînd puterea calorică superioară de 10 000—10 300 kcal/kg.

Compoziţia distilatelor de la presiune atmosferică indică direcţiile de valorificare cele mai optime. Cele mai importante hidrocarburi din punct de vedere cantitativ şi calitativ sînt cele aromatice, apoi alcanii, alchenele, dienele şi cicloalcanii.

Un distilat atmosferic mai bogat în alchene inferioare şi în diene, în special butadienă, butene, izopren

şi pentene, se obţine cînd produsele obţinute la degradarea termică a cauciucului sînt răcite imediat la temperaturi joase de pînă la —20°C. Gazele rămase nelichefiate conţin cantităţi apreciabile de metan, propan, etenă şi propenă. Formarea acestor compuşi se explică prin faptul că piroliza decurge prin mecanism radicalic, fapt dovedit în cazul acesta de conţinutul ridicat în hidrocarburi aromatice alchilate.

Piroliza cauciucului la aceeaşi temperatură, dar la presiune scăzută, îmbogăţeşte distilatul în componenţi uşor volatili, iar piroliza sub presiune duce la obţinerea unui distilat bogat în componenţi lichizi, respectiv un conţinut mai mare de hidrocarburi aromatice, alcani şi izoalcani superiori, dar şi la un conţinut mai ridicat de cocs.

Avînd în vedere ponderea hidrocarburilor aromatice în produsul lichid brut, autorii şi-au propus separarea acestora sub forma unui concentrat aromatic. Concentratul aromatic obţinut prin distilare atmosferică între 110 şi 210°C a fost comparat cu cel obţinut prin extracţie selectivă folosind amestecul dietilenglicol—apă (10—15%).

Fluxul tehnologic caracteristic extracţiei în două etape cu ajutorul amestecului dietilenglicol—apă (10—15%) este prezentat în figura 2.

Determinarea compoziţiei extractului şi a rafinatului a condus la următoarele concluzii:

— dietilenglicolul în amestec cu apa poate fi utilizat pentru extracţia hidrocarburilor aromatice, inclusiv a celor cu catenă laterală nesaturată, dar are loc şi o extracţie neselectivă a unor cantităţi mici de cicloalcani;

— la prima extracţie se separă circa 42—45% din hidrocarburile aromatice conţinute în distilatul atmosferic, iar la a doua extracţie, încă circa 24—27%, ceea ce înseamnă în total o extracţie de 66—72%;

— pentru o probă dată, extracţia cu dietilenglicol trebuie efectuată de maximum două ori pentru a se evita trecerea în extract şi a altor clase de hidrocarburi;

— extractul obţinut conţine 90—95% hidrocarburi aromatice şi 5—10% nearomatice, în special cicloalcani.

Spre deosebire de separarea hidrocarburilor aromatice din distilatul atmosferic prin distilare fracţionată, extracţia cu dietilenglicol permite separarea tuturor hidrocarburilor aromatice, inclusiv benzenul şi toluenul. De asemenea, concentratul aromatic obţinut prin extracţie este mai bogat în etilbenzen şi α-metilstiren decît în cazul concentratului aromatic obţinut prin distilare fracţionată.

Deoarece distilatul la presiune scăzută V-4 nu conţine componenţi individuali cu importanţă imediată şi în cantităţi apreciabile, se consideră că cea mai eficientă utilizare, fără o prelucrare suplimentară, ar fi valorificarea ca materie primă pentru negru de fum. O altă direcţie de utilizare ar fi drept combustibil, întrucît are o putere calorică ridicată şi un conţinut de sulf mai scăzut decît reziduul rămas de la distilarea atmosferică.

Reziduul greu, rămas după distilarea sub vid, V-5 poate fi utilizat drept combustibil sau ca liant la brichetarea prafului de cărbune sau a materialelor de construcţii.

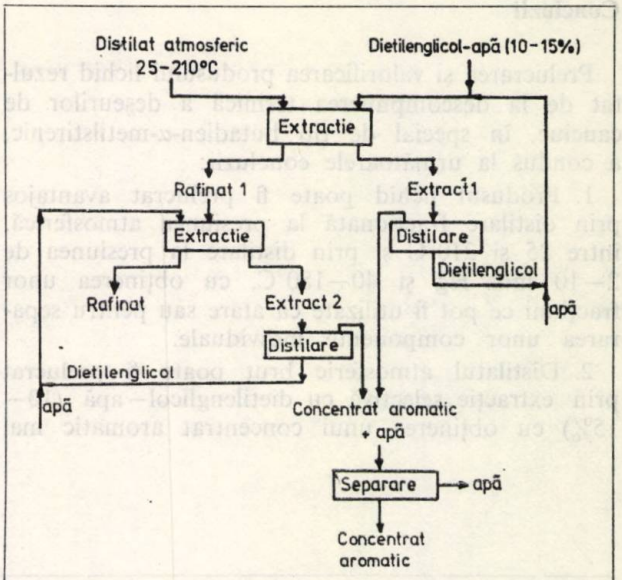


Fig. 2. Fluxul tehnologic al extracţiei hidrocarburilor aromatice din distilatul atmosferic, cu dietilenglicol-apă (10—15%).

Ţinînd seamă de compoziţia produsului lichid brut, se consideră că acesta poate fi utilizat şi în scopul separării unor componenţi cu importanţă practică imediată. În urma procesului de descompunere termică a deşeurilor de cauciuc, 40—50% din acestea se transformă în produs lichid. Pentru această valoare, pe baza analizelor efectuate [6, 7], în tabelul 1 sînt prezentate estimativ cantităţile anuale de componenţi chimici mai importanţi, precum şi aportul energetic al fracţiunilor obţinute.

Valorificarea individuală pe componente este mai dificilă, dar realizabilă în condiţiile tehnicii actuale de separare.

Tabelul 1

CANTITĂŢI ESTIMATIVE DE COMPUŞI CHIMICI INDIVIDUALI ŞI APORTUL ENERGETIC AL UNOR FRACŢIUNI DE DISTILARE.

Compusul chimic sau fracţiunea de distilare	Cantitatea estimată, t	Aportul energetic, kcal . 10^3
Izopren	915	
Pentene şi izopentene	1 500	
Benzen	1 185	
Toluen	5 565	
Izopropilbenzen	1 545	
Etilbenzen	3 855	
m- şi *p*-Xilen	3 180	
o-Xilen	4 950	
Stiren şi *p*-cimen	2 340	
α-Metilstiren	6 270	
Distilat atmosferic	49 500	4 950
Reziduu de la distilarea atmosferică	100 500	10 156
Distilat la vid	39 000	4 056
Reziduu de la distilarea în vid	61 500	6 335

Concluzii

Prelucrarea şi valorificarea produsului lichid rezultat de la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc, în special de tip butadien-α-metilstirenic, a condus la următoarele concluzii:

1. Produsul lichid poate fi prelucrat avantajos prin distilare fracţionată la presiunea atmosferică, între 25 şi 210°C şi prin distilare la presiunea de 2—10 mm Hg şi 40—180°C, cu obţinerea unor fracţiuni ce pot fi utilizate ca atare sau pentru separarea unor componente individuale.

2. Distilatul atmosferic brut poate fi prelucrat prin extracţie selectivă cu dietilenglicol—apă (10—15%) cu obţinerea unui concentrat aromatic mai important decît cel obţinut prin distilarea fracţionată între 110 şi 210°C.

3. Produsul lichid ar putea fi utilizat pentru separarea unor componenţi chimici importanţi pentru industria petrochimică: toluen, etilbenzen, xileni, stiren, α-metilstiren etc.

Bibliografie

1. LAMAN, J. R. Brevet S.U.A., 904002, 1972.
2. DLAB, J., Plast. Hmoty Kauc., 10 nr. 12, 1973, p. 366 (CA 80, 1974, 109569 v).
3. LISKA, J. W., şi BECKMAN, J. A., Brevet S.U.A., 3772242, 1973.
4. HOMMER, H., Brevet R.F.G., 2051392, 1972.
5. BECKMAN, J. A., CRANE, G., KAY, E. L. şi LAMAN, J. R., Rubber Age (N.Y), 105, nr. 4, 1973, p. 43 (CA 78, 1973, 148750 a).
6. ONU, P., ABABI, V., LUCA, C. şi BÎLBĂ, N., Rev. chim., 29, nr. 8, 1978, p. 722.
7. ONU, P., LUCA, C., BÎLBĂ, N., ABABI, V., POPA, A. şi HÎNCU. I., Rev. chim. 33, nr. 1, 1982, p. 32

Intrat în redacţie: 8.VIII·1980

Seminarul internaţional „Utilizarea raţională a petrolului în industria chimică"

Praga, 20-24 septembrie 1982

Comitetul pentru industria chimică al Comisiei Economice pentru Europa din cadrul ONU în cooperare cu Ministerul federal al dezvoltării tehnice şi al investiţiilor din Cehoslovacia (Praga), împreună cu Institutul de cercetări pentru petrol şi gaze petroliere (Bratislava) organizează la Praga, între 20—24 septembrie 1982, un seminar internaţional cu tema „Utilizarea raţională a petrolului în industria chimică".

Scopul seminarului va fi acela de a face posibil specialiştilor, schimbul de cunoştinţe şi opinii în ceea ce priveşte exploatarea raţională a petrolului şi a derivaţilor săi ca materii prime pentru chimie, în condiţiile actuale.

Vor fi discutate, de asemenea: perspectivele şi mijloacele de cercetare şi utilizare a noilor produse înlocuitoare a petrolului, disponibile, pe bază de cărbune; produsele noi, pentru producţia de energie şi compuşi carbonataţi; produsele petrochimice, propelanţii şi petrolul sintetic.

Avînd în vedere resursele petroliere limitate este indicat ca exploatarea acestora să fie făcută în cel mai complex mod, prin aplicarea procedeelor avansate, ţinînd seama de folosirea raţională a tuturor produselor pentru a se prelungi „durata sa de viaţă" cel puţin pentru cîteva generaţii viitoare.

Programul special al seminarului va cuprinde 4 secţiuni, şi anume:

Secţiunea I: Economia generală a exploatării petrolului

— Utilizarea petrolului pentru producerea de energie şi carburanţi. Stadiul actual şi perspectivele pentru 1990—2000.
— Perspectivele exploatării chimice a petrolului.

Secţiunea a II-a: Obţinerea de produse petrochimice primare:

— Etilenă şi propilenă prin cracare cu vapori de apă;
— Selectarea materiilor de alimentare (benzina, LPG, distilate medii, alcani);
— Pretratarea şarjelor: metode, influenţa asupra randamentelor;
— Producţia de aromatice;
— Metode de producere a hidrogenului.

Secţiunea a III-a: Prelucrarea şi utilizarea produselor petrochimice primare (cu excepţia hidrogenului):

— Derivaţi ai etilenei, propilenei, butadienei;
— Produse pe bază de hidrocarburi aromatice;
— Obţinerea de produse petrochimice prin procedee de oxidare, amonoxidare;
— Produse halogenate, amine, derivaţi hidroxilaţi;
— Oligomerizarea şi ciclooligomerizarea alchenelor şi dienelor, prelucrarea produselor;
— Producţia de cicloalchene şi cicloalcani C_5, C_8, C_{12} . . . ;
— Acizi şi diacizi carboxilici, producţie şi utilizări;
— Sinteza derivaţilor dienelor şi olefinelor prin oxonare, hidroformilare;
— Utilizarea fracţiunilor C_4 şi C_5 şi a benzinei de piroliză;
— Valorificarea reziduurilor de piroliză.
— Sinteza pe bază de alcani;
— Uleiuri sintetice, fluide hidraulice, aditivi pe bază de produse petrochimice;
— Monomeri şi polimeri speciali (polisulfone, policarbonaţi, polifenilenoxizi).
— Producţia de amoniac şi de uree.

Secţiunea a IV-a: Materii prime pentru petrochimie — tendinţe actuale:

— Materii carbonate — folosirea lor în chimie;
— Fabricarea gazului de sinteză pe bază de huilă, cărbune, reziduuri;
— Folosirea gazului de sinteză: metanol, formaldehidă, acid acetic, etanol;
— Etermetilizobutilic — producţie şi utilizări în chimie;
— Alte reacţii pe bază de constituenţi din gaz de sinteză;
— Metode biologice ale producţiei petrochimice;
— Fabricarea alcoolilor alifatici: comparaţie economică a metodelor chimice şi biochimice.

Se recomandă autorilor să scoată în evidenţă, în lucrările lor, cele mai eficiente metode tehnologice de folosire a compuşilor de carbon.

De asemenea, se propune să se abordeze în discuţii următoarele teme:

— Optimizarea procedeelor actuale;
— Dezvoltarea catalizatorilor cu activitate îmbunătăţită;
— Reactoare catalitice eficiente;
— Schimbători de căldură cu înaltă eficienţă;
— Utilizarea căldurii reziduale;
— Cuptoare şi aparate de încălzire;
— Economia de energie în procedeele de separare;
— Proiectarea aparaturii din punctul de vedere al economiei generale.

Limbile folosite în cadrul seminarului sînt franceza, engleza, rusa, fiind asigurată traducerea simultană.

Durata conferinţelor plenare este limitată la 45 minute, iar aceea a conferinţelor pe secţiuni la 20 minute. Comunicarea de participare în care se va indica tema, se va trimite, la adresa:

Dr. Michal Mataš, directeur
Institut des Recherches du Pétrole /VÚRUP/
823 11 Bratislava-Vlčie hrdlo
R. S. Cehoslovacă

sau:

Dr. Vladislaw Mráz, directeur
FMTIR, section 47
120 29 Prague, rue Slezská 9
R. S. Cehoslovacă

GHEORGHE-ALEXANDRU MATEESCU
SOLOMON STERNBERG

Raportul α-/ß-PbO_2 în masa activă pozitivă a bateriilor plumb—acid sulfuric

C.Z. 621.355

S-a stabilit efectul adaosurilor de porozitate în pastă şi de acid fosforic în electrolitul de formare asupra raportului α-/β-PbO_2 în electrodul pozitiv al acumulatoarelor Pb/H_2SO_4, prin difracţie cu raze X. Adaosurile amintite pot duce la obţinerea unui raport α-/β-PbO_2, care conferă electrodului pozitiv o capacitate electrică bună, favorizînd durata de viaţă. Limita acestui efect este atinsă la cantităţi mici din aceste adaosuri în materialul activ sau în electrolit.

By means of X-ray diffraction, it was established the effect of the paste porosity and the phosphoric acid addition to the electrolyte on the α-/β-PbO_2 ratio in the positive electrode of the Pb/H_2SO_4 battery. The above mentioned additions may result in obtaining a α-β-PbO_2 ratio which confers a good electrical capacity to the positive electrode increasing its life. The limit of this effect is reached at small quantities of such additions in the active material or in the electrolyte.

С помощью диффракции рэнтгеновских лучей было установлено влияние добавления порогенных агентов в пасту и фосфорной кислоты в электролит формования на соотношение α-/β-PbO_2 в положительном электроде аккумуляторов Pb/H_2SO_4. Упомянутые добавки могут привести к такому соотношению α-/β-PbO_2 которое придает положительному электроду хорошую электрическую емкость и продливает его долговечность. Предел положительного эффекта достигается при небольших добавках в активном материале или в электролите.

Din punct de vedere teoretic [1], după reacţia:

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O \quad (1),$$

pentru fiecare gram de PbO_2 se va produce o cantitate de electricitate de 0,224 Ah. În practică, însă, numai 25—50% din cantitatea de PbO_2 este de obicei folosită.

Coroziunea şi deformarea grătarelor, căderea masei active şi sulfatarea ireversibilă a plăcilor sînt cîţiva dintre factorii care determină în mod obişnuit scăderea capacităţii şi a duratei de serviciu a bateriilor plumb-acid.

Datorită necesităţii găsirii căilor de îmbunătăţire a utilizării masei active, majoritatea studiilor publicate pînă în prezent şi-au propus să determine influenţa diferiţilor parametri legaţi de producerea electrozilor, asupra morfologiei, porozităţii, rezistenţei mecanice şi la coroziune a bioxidului de plumb format pe placa pozitivă [2—9]. În alte lucrări [10, 11] se prezintă influenţa modificării raportului α-/β-PbO_2 din masa activă a plăcii pozitive asupra rezistenţei mecanice şi a capacităţii electrice a pastei pozitive.

Utilizarea adaosurilor de porozitate în pastă şi a acidului fosforic în electrolitul de formare a fost prezentată [12, 13] ca avînd un efect favorabil asupra măririi porozităţii şi asupra îmbunătăţirii compoziţiei masei active.

În această lucrare s-au continuat determinările începute [12, 13] studiindu-se efectul adaosurilor de sulfat de aluminiu, sulfat de magneziu şi carbonat de sodiu — în pasta pozitivă şi influenţa acidului fosforic adăugat în electrolitul de formare asupra structurii şi compoziţiei masei active obţinute pe placa pozitivă a bateriei plumb—acid sulfuric.

Structura şi proprietăţile fizico-chimice ale PbO_2

Componentul principal al plăcii pozitive formate este bioxidul de plumb, care se găseşte în placă sub forma a două modificaţii cristalografice: cea tetragonală, β-PbO_2 şi cea rombică, α-PbO_2.

Cercetarea röntgenografică a celor două forme cristaline ale PbO_2 a arătat [4] că α-PbO_2 formează o celulă elementară de formă ortorombică, cu dimensiunile: $d = 4{,}938$ Å, $b = 5{,}939$ Å şi $c = 5{,}486$ Å (fig. 1—A). Ionul de plumb din fiecare octaedru este înconjurat de şase ioni de oxigen care se află la o distanţă de 2,16 Å. β-PbO_2 se caracterizează printr-o celulă elementară tetragonală, cu dimensiunile: $a = 4{,}945$ Å şi $c = 3{,}378$ Å (fig. 1-B). Unele din proprietăţile fizico-chimice ale α- şi β-PbO_2 au fost grupate în tabelul 1.

Ing. GHEORGHE-ALEXANDRU MATEESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" — Bucureşti
Prof. SOLOMON STERNBERG, Institutul politehnic-Bucureşti, Facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice.

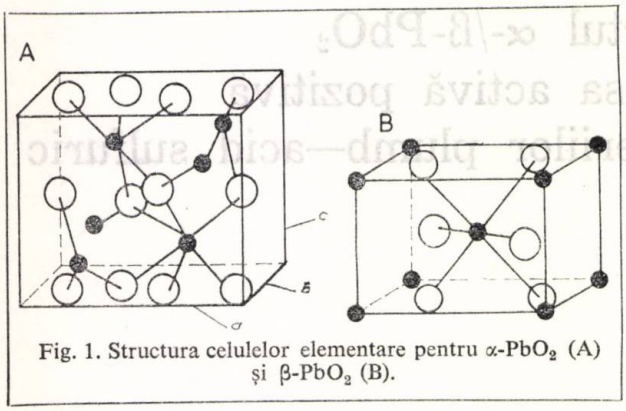


Fig. 1. Structura celulelor elementare pentru α-PbO_2 (A) și β-PbO_2 (B).

După cum rezultă din aceste date, forma α-PbO_2 este caracterizată printr-o mai mare compactitate a structurii. Diferența dintre potențialul lor de echilibru este de 10 mV, deci β-PbO_2 este forma stabilă termodinamic în soluții concentrate de acid sulfuric.

Modificațiile cristaline ale PbO_2 diferă vizibil după mărimea cristalelor și proprietățile mecanice [17, 18]. La depunerea pe anod a α-PbO_2 acest oxid prezintă depuneri relativ groase ($\sim$ 1 μm) cu structură compactă. Modificația tetragonală, β-PbO_2 se depune pe anod sub forma unor mici cristale aciculare ($\sim 0{,}5 \times 0{,}03$ μm) cu legătură slabă între ele.

Rezultă că rezistența mecanică a depunerilor de α-PbO_2 este mai mare decît a celor de β-PbO_2 [17].

Diferența în structura rețelei cristaline a α- și β-PbO_2 condiționează diferențe substanțiale în spectrele Röntgen ale oxizilor. Aceasta dă posibilitatea folosirii analizei röntgenostructurale pentru stabilirea compoziției fazice a amestecurilor celor două forme cristaline și parțial, a compoziției masei active a electrodului pozitiv al bateriilor plumb — acid.

Metodologia analizei de fază a PbO_2 a fost propusă de Dodson [19]. Curba de etalonare obținută în lucrarea sa este corectă în intervalul de concentrații α-PbO_2 în amestec de la 20 la 70%.

În continuare, metodologia analizei fazice a PbO_2 a fost perfecționată [20, 21] ceea ce a permis să se extindă limitele conținutului α-PbO_2 ($10\% \leqslant C\alpha \leqslant 90\%$). Aceste rezultate au fost obținute datorită folosirii liniei $d = 3{,}12$ Å pentru α-PbO_2.

Partea experimentală

Pentru determinarea efectului adaosurilor de porozitate din pastă s-au confecționat plăci pozitive cu dimensiunile $142 \times 134 \times 2{,}1$ mm (15 A/h).

Pasta, în care s-au introdus și adaosurile de porozitate, s-a preparat folosind: praf cu gradul de oxidare 75%, acid sulfuric cu densitatea 1,40 g/cm³ și apă demineralizată în cantități care asigură pastei densitatea de 4,06 g/cm³ la temperatura de 30°C.

Adaosurile folosite au fost: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ reactivi p.a. Concentrațiile adaosurilor în pastă au variat între 0,5 și 3,5%. Pasta a fost depusă pe grătare din aliaj Pb-7,5% Sb, plăcile obținute fiind supuse unui proces de uscare în condiții controlate (temperatura 40°C, umiditatea relativă a aerului 75%, timp de 72 ore).

Pentru formarea electrozilor s-au utilizat cuve de poliester armat cu fibre de sticlă, ghidajele pentru plăci fiind confecționate din rășină polisulfonică.

Electrolitul de formare a plăcilor cu adaosuri de porozitate în pastă a fost o soluție de acid sulfuric cu densitatea de 1,075 g/cm³.

Cînd s-a testat influența H_3PO_4 asupra formării, s-au utilizat plăci pozitive fără adaosuri de porozitate în pastă și un electrolit mixt, H_2SO_4/H_3PO_4.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE α- și β-PbO_2

Proprietăți	α-PbO_2	β-PbO_2
Forma cristalină	Rombică	Tetragonală
Volumul care revine pentru o moleculă	40,3 Å³	41,7 Å³
Densitatea	9,866 g/cm³	9,523 g/cm³
Compoziția	PbO 1,94—2,02	PbO 1,87—2,02
Conductibilitatea electrică	1000 MhO·cm^{-1}	250 MhO·cm^{-1}
Potențialul de echilibru $PbO_2 - PbSO_4$ în H_2SO_4 3,8 M la 25°C.	1,6971 V	1,6871 V
Coeficient de temperatură al potențialului la 25°C în H_2SO_4 4,62 M	$\left(\frac{\delta E_\alpha}{\partial T}\right)_P = -0{,}36 \frac{\text{mV}}{\text{grad}}$	$\left(\frac{\partial E_\beta}{\partial T}\right)_P = -0{,}20 \frac{\text{mV}}{\text{grad}}$
Suprafața specifică BET [16]	0,48 m²/g	9,53 m²/g
Culoarea	gri închis pînă la gri albăstrui	roșcată
Energia liberă a procesului α-$PbO_2 \rightleftharpoons$ β-PbO_2	$\Delta G_{\alpha \rightleftharpoons \beta} = -0{,}4$ kcal/mol	
Entalpia procesului α-$PbO_2 \rightleftharpoons$ β-PbO_2	$\Delta H_{\alpha \rightleftharpoons \beta} = -2{,}6$ kcal/mol	

Tabelul 2

INFLUENȚA A 1% ADAOS ÎN PASTĂ, DIN SUBSTANȚELE A, B, C, ASUPRA ADÎNCIMII DE PĂTRUNDERE A ELECTROLITULUI ÎN PORI ȘI DISTRIBUȚIEI NUMĂRULUI DE PORI DUPĂ RAZĂ ÎN PLACA POZITIVĂ COMPLET FORMATĂ

A = $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: B = $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; C = $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Raza medie a porilor rm, μm	Numărul de pori pe cm², care au raza egală cu r_m; $N \times 10^6$				Volumul porilor $Vp \times 10^{-2}$, cm³				$X = \left(\frac{r_m KRT}{2nFio}\right)^{\frac{1}{2}}$, cm
	Probe fără adaos	A	B	C	Proba fără adaos	A	B	C	
0,0043	2,464	2,904	5,586	3,120	0,0003	0,0005	0,0007	0,0004	0,0181
0,0275	18,144	19,032	25,992	20,040	0,0904	0,0949	0,1296	0,0999	0,0460
0,1500	25,312	23,424	13,452	42,723	3,7554	3,4753	1,9958	6,3380	0,1074
0,3750	58,688	60,024	61,212	26,165	54,4149	55,6590	56,7662	24,2623	0,1698
0,6250	5,096	11,956	4,218	11,522	13,1261	30,7963	10,8640	29,6771	0,2193
1,0000	1,500	2,745	1,368	13,561	9,8110	18,1000	9,0205	89,4213	0,2774
2,5000	0,795	0,915	2,166	2,886	32,7632	37,7091	89,2664	118,9390	0,4386

Adaosurile de H_3PO_4 concentrat în electrolit au fost cuprinse între 0,1—0,5% (procente de volum).

Modul de lucru și unele din efectele utilizării H_3PO_4 în electrolitul de formare au fost prezentate [13].

Densitatea curentului de formare a fost pentru ambele tipuri de determinări de 1,3 A/dm² (suprafață aparentă).

Celulele experimentale au fost constituite din plăci pozitive test, fiecare dintre ele avînd de o parte și cealaltă plăci negative uzuale.

Periodic s-au scos probe dintre plăcile pozitive în vederea analizării. După spălare și uscare probe din masa activă au fost analizate din punct de vedere chimic, prin difracție cu raze X și prin măsurători de porozitate.

Pentru determinarea raportului α-PbO_2/β-PbO_2 în masa activă a plăcilor pozitive, s-au măsurat intensitățile undelor de difracție a celor două forme cristalografice ale PbO_2 cu ajutorul unui difractometru cu raze X Philips Electronics.

Determinarea distribuției porilor după rază s-a realizat cu ajutorul unui porozimetru cu mercur Carlo Erba Model Ag/65, iar porozitatea totală s-a determinat cu picnometrul Beckman.

Rezultate și discuții

În tabelul 2 este prezentată influența introducerii adaosurilor de porozitate în pastă asupra distribuției numărului de pori după rază și a adîncimii de pătrundere a electrolitului în porii masei pozitive complet formate.

Pornind de la relația:

$$P = \frac{\pi}{4} d_m^2 N \qquad (1)$$

unde:

P este porozitatea;
N — numărul de pori pe cm² suprafață aparentă;
d_m — diametrul mediu al porilor.

și cunoscînd din determinările experimentale (12) valoarea lui P, se poate determina N în cazul diferitelor adaosuri.

Pentru determinarea numărului de pori, în funcție de raza medie a acestora, s-a ținut seama de rezultatele determinărilor statistice de porozitate privind distribuția porilor după mărime.

Volumul mediu al porilor s-a calculat utilizînd expresia:

$$V_p = \frac{\pi}{4} d_m^2 \delta N \qquad (2)$$

unde δ este grosimea plăcii, celelalte simboluri avînd semnificațiile prezentate.

Adîncimea de pătrundere a electrolitului în porii masei active a plăcii pozitive a fost calculată în conformitate cu [14] după ecuația:

$$X = \left(\frac{r_m KRT}{2nFio}\right)^{1/2} \qquad (3)$$

unde:

r_m reprezintă raza medie a porilor;
k — conductibilitatea electrolitului;
io — densitatea curentului de schimb.

În cazul utilizării în bateriile plumb — acid a electrolitului acid sulfuric 1,28 g/cm³ (4,97 mol/l), valorile pentru k și io au fost determinate de Kabanov [15]:

$k = 0{,}6\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$;
$io = 5 \times 10^{-6}$ A/cm².

Deși porozitatea masei active are valori ridicate, adîncimea de pătrundere a electrolitului în pori este totuși foarte mică, datorită mai ales existenței unui număr mare de micropori (circa 40% pori au diametrul sub 1 μm), care sînt situați în interiorul masei active.

Pătrunderea limitată a electrolitului în pori va condiționa desfășurarea proceselor electrochimice pe placa pozitivă. La început, reacțiile vor avea loc mai cu seamă la suprafață și apoi treptat vor avansa către interiorul plăcii.

Principalul efect al adaosurilor de porozitate îl constituie obținerea în final a unei mase active cu un număr sporit de pori cu diametre mari, în care pătrunderea electrolitului este ușurată atît în timpul procesului de formare, cît și în timpul duratei de exploatare a plăcilor pozitive în baterii.

În tabelul 2 este prezentată, în acest sens, o comparație între evoluția numărului de pori pentru plăci de control (plăci pozitive uzuale complet formate) și cele în a căror pastă s-au introdus adaosuri.

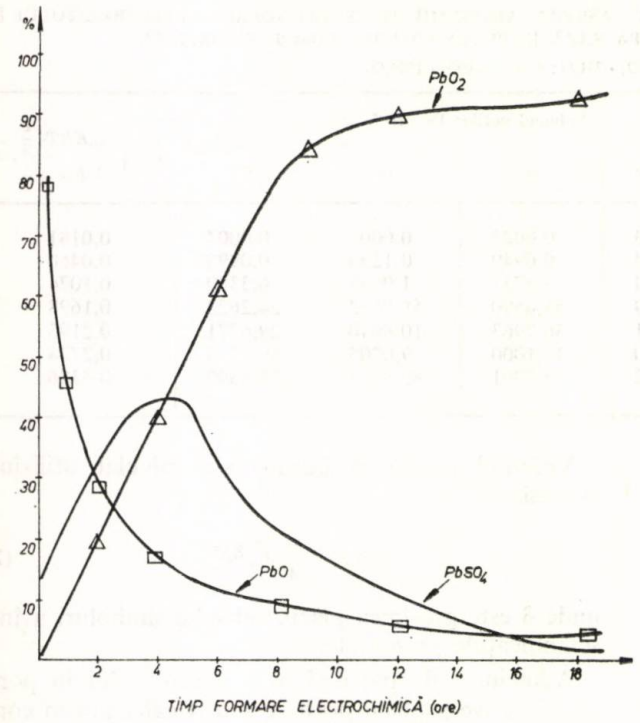


Fig. 2. Schimbarea cantităţilor de PbO, Pb SO_4 şi PbO_2 în timpul procesului de formare electrochimică a plăcilor pozitive în soluţie H_2SO_4 (1,075 g/cm³).

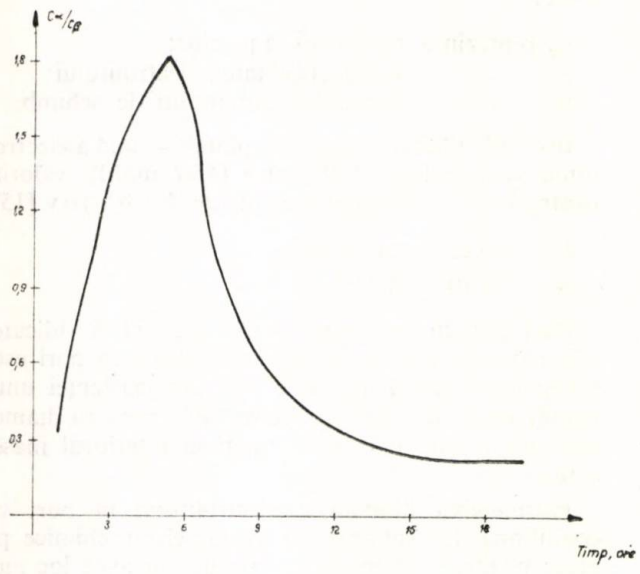


Fig. 3. Variaţia raportului C_α/C_β în timpul formării plăcilor de 15 Ah în H_2SO_4 (1,075 g/cm³).

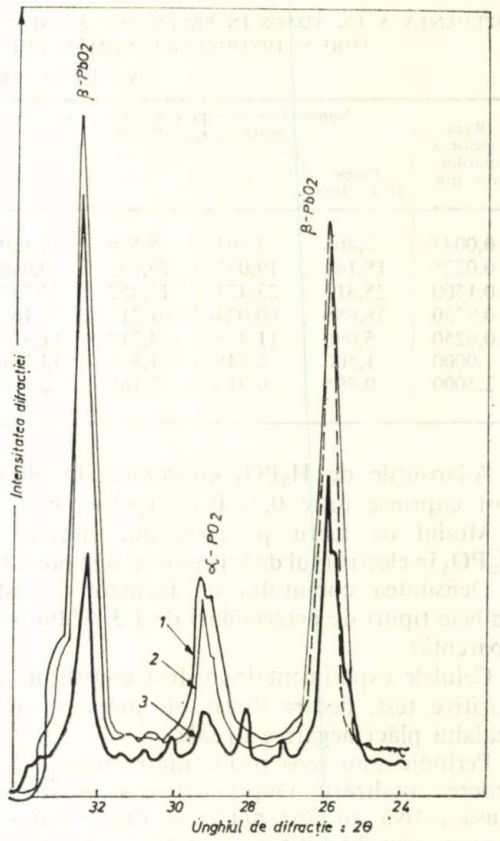


Fig. 4. Difractograme obţinute pe materialul masei active cu 1% adaos de porozitate:

1 — $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$; *2* — $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$; *3* — $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$;

Valorile luate în calcul pentru unghiuri sînt:

α-PbO_2 → 2 θ = 28,6°

β-PbO_2 → 2 θ = 31,16°

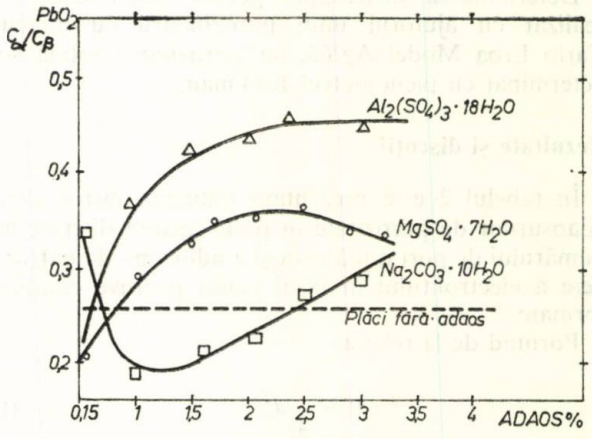


Fig. 5. Dependenţa raportului α-/β-PbO_2 de procentul de adaos în pasta plăcii pozitive.

Se presupune că datorită acestor pori cu diametre mari, care s-au produs în masa activă în timpul proceselor anterioare formării, în această fază reacţiile chimice şi electrochimice vor avea loc şi în profunzimea stratului activ, influenţînd în acest fel atît natura şi calitatea de substanţe, cît şi structura masei active obţinute în final.

În figura 2 se prezintă schimbările ce intervin în cantităţile de $PbSO_4$, PbO şi PbO_2 în timpul formării în electrolit H_2SO_4 1,075 g/cm³ a plăcilor pozitive fără adaosuri.

Din figura 3 se remarcă producerea în prima etapă a formării (8—10 ore) mai ales a α-PbO_2 prin oxidarea electrochimică a $PbSO_4$ şi a sulfaţilor bazici $3PbO \cdot PbSO_4$ şi $2PbO \cdot PbSO_4$ care se produc inevitabil în procesul de producere a pastei.

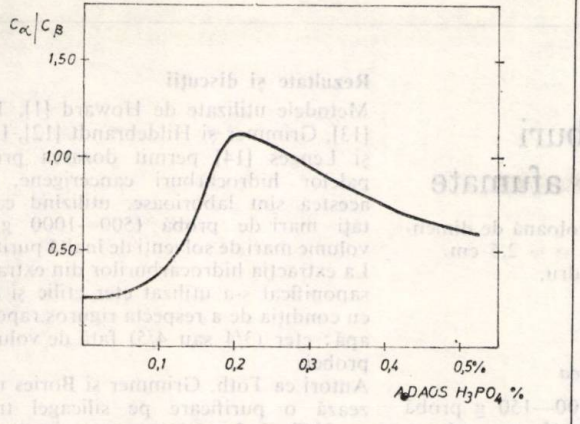


Fig. 6. Dependența raportului α-/β-PbH_2 de cantitatea de H_3PO_4 introdusă în electrolitul de formare.

Analiza prin difracție cu raze X a probelor din plăcile cu adaosuri de porozitate în pastă (fig. 4) prezintă diferențe în compoziția masei active complet formate, valorile raportului C_α/C_β modificîndu-se în funcție de natura și cantitatea adaosului (fig. 5).

Raportul intensităților caracteristice pentru α- și β-PbO_2, arată că în cazul unui adaos de 1% $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ în masa activă există 27% α-PbO_2 și 73% β-PbO_2.

Difractogramele corespunzătoare adaosurilor de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ și $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, indică o compoziție a masei active de 15% α/85% β și respectiv 22% α/78% β-PbO_2 (fig. 4).

Utilizarea H_3PO_4 ca adaos în electrolitul de formare, modifică și mai semnificativ raportul C_α/C_β (fig. 6).

O posibilă interpretare a acestui efect al H_3PO_4 se bazează pe constatarea că, începînd cu a doua etapă a formării (după 10 ore), cantitatea de $PbSO_4$ scade brusc (prin comparație cu alura de scădere remarcată în cazul utilizării electrolitului H_2SO_4 — fig. 2), dar că revine la valori finale mai ridicate, mai ales la adaosuri mai mari de H_3PO_4 [13].

Se presupune că scăderea cantității de $PbSO_4$ se datorează reacției acestuia cu H_3PO_4,

$$PbSO_4 + H_2PO_4^- + 2H_2O - 2e \rightarrow [(Pb(OH)_2PO_4)]^- + SO^{2-} + 3H^+ \quad (4)$$

reacție concurentă cu:

$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e \rightarrow \beta\text{-}PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ \quad (5)$$

Vor rezulta cantități mai mici de β-PbO_2 pentru că acesta se va forma din cantități mai mici de $PbSO_4$:

$$\alpha\text{-}PbO_2 \rightleftharpoons PbSO_4 \rightleftharpoons \beta\text{-}PbO_2 \quad (6)$$

Totuși, creșterea concentrației H_3PO_4 în electrolit nu determină o scădere a cantității de β-PbO_2 cum ar fi de așteptat, ajungîndu-se la cantități aproximativ egale ale celor două forme cristalografice în masa activă pentru adaosuri de H_3PO_4 în electrolit mai mari de 0,3%.

Se presupune că o dată cu creșterea concentrației H_3PO_4 crește solubilitatea combinațiilor acestuia cu plumbul tetravalent, transformarea α-PbO_2 în β-PbO_2, producîndu-se în soluție, conform ecuației:

$$\alpha\text{-}PbO_2 \rightleftharpoons Pb^{4+}(\text{soluție}) \rightleftharpoons \beta\text{-}PbO_2.$$

Concluzii

1. Adaosurile de porozitate, care s-au utilizat în determinări contribuie la modificarea structurii și morfologiei masei active a plăcilor pozitive complet formate.

2. Studiul prin difracție prin raze X a confirmat ipoteza [12] că $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ are cea mai semnificativă influență asupra porozității și asupra raportului α/β-PbO_2.

3. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ contribuie la mărirea porozității și obținerii unui sistem de pori cu dimensiuni favorabile desfășurării proceselor electrochimice în profunzimea plăcilor.

Totuși, la procente de adaos care nu dăunează rezistenței mecanice a masei active a plăcilor pozitive, acestea nu conduc la obținerea unui raport α-/β-PbO_2 convenabil (fig. 4 și fig. 5).

4. Adaosurile de acid fosforic în electrolitul de formare influențează favorabil mărirea porozității masei active; la utilizarea H_3PO_4 valabile raportului α/β PbO_2 sînt maxime în jurul unui procent de 0,2% H_3PO_4 în electrolit (fig. 6).

5. Durata de viață și capacitatea plăcilor pozitive formate fiind în mare măsură determinată de forma și mărimea cristalelor α- și β-PbO_2, de raportul concentrației lor, precum și de porozitatea masei active, se impune continuarea studiilor privind eficiența utilizării practice a plăcilor cu adaosuri de porozitate în pastă.

Bibliografie

1. DELAHAY, P. și TOBIAS, C. N. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, 1971, p. 166.
2. BULLOCK, K. R. și McCLELLAND D. I. Electrochem. Soc., 10, 1977.
3. TUDOR, S., WEISSTUCH, A. și DAVANG, S. H. Electrochem. Tchnd. 3, 1965, p. 90.
4. DASOIAN, M. A. și AGRIF, J. A. Sovnemenia teoria svințovogo accumulatiatora", Izd. Energhia, Leningrad, 1975, p. 93.
5. ANGSTANDT, R. T., VENTUNO, C. J. și RUETSCHI, P. I. Electrochem. Soc., 3, 1962.
6. YANNELL, C. F. și WEEKS, M. C. I. Electrochem. Soc. 126, 1979, p. 7.
7. PAVLOV, D. și PAPAZOV G. I. Electrochem. Soc. 127, 1980, p. 210,
8. NAEGELE, K. D. și PLEITH, W. I. Electrochimica Acta, 25, 1980, p. 241.
9. DASOIAN, M. A. Himiceskie istociniki toka, Izd. Gosenergoizdat, 1961, p. 254.
10. JASINSKI, R. High — energy batteries, Plenum Press, New-York, 1967, p. 169.
11. NESS, P. Electrochimica Acta, 12, 1967, p. 161.
12. MATEESCU, A. și VIȘAN, T. Rev. Chim., 31, 1980, p. 659.
13. MATEESCU, A., DOBOȘ, C. și COMĂNESCU, E. Revista Chim., 32, 1981, p. 185.
14. BERNADT, D. Power Somces 2, 1968, p. 22.
15. KABANOV, B. N., TRUDY, FLERVI. Konferenzii po Korvzii Metallov, II, Izd. Akad. Nauk, Moskova, 1943, p. 67.
16. RUETSCHI ,P., SKAREHUK, J, AGSTADT, R. T. Electrochimica Acta, 8, 1963, pag. 333.
17. KISELEVA, I. G., KABANOV, B. N. Dokl AH. S.S.S.R, T. 122, p. 1042, 1958.
18. ASTAHOV, I. I., KISELEVA, I. G., KABANOV, B. N. Dokl AH S.S.S.R., T. 126, p. 1041, 1959.
19. DADSON, V. H. I. Electrochem. Soc., 108, p. 401, 1961.
20. FEDOROVA, N. N., AGUF, I. A., LEVINZON, L. M., DASOIAN, M.A. Rentgenograf fazor. analiz. smesei modifik. PbO_2. Izd. Zav. labor., p. 727, 1964.
21. FEDOROVA, N. N., AGUF, I. A., LEVIZON, L. M., DASOIAN, M. A. Kolicestv. fazov. analiz. PbO_2 rentgen. metodom. Izd. Energhia, p. 252, 1966.

Intrat în redacție: 8.IX.1981.

scurte comunicări

CAMELIA NISTOR, TATIANA PACULAR

Extracția și purificarea unor hidrocarburi policiclice aromatice din unele alimente afumate

Conservarea unor alimente prin afumare, este cunoscută din timpuri străvechi [1]. În ultimii 15 ani au apărut cercetări referitoare la compoziția chimică a fumului și a produselor alimentare afumate, legate în special de incidența crescută a carcinomului tractusului digestiv. Aceste cercetări au luat amploare mai cu seamă în acele țări unde alimentele afumate sînt consumate în cantități mari, ca de exemplu: Polonia, [2, 3] U.R.S.S. [4, 5, 6], Japonia [7] S.U.A. [1] Ungaria [8] R. D. G. [9] Franța [10] Islanda [11].

Unii cercetători [2, 6] au raportat prezența 3,4-benzpirenului în produsele afumate pînă la zecimi de microgram/kg produs afumat. Cantitățile mari de hidrocarburi policiclice aromatice găsite în alimentele afumate au fost atribuite și utilizării unor metode primitive de afumare.

Detectarea acestor hidrocarburi este considerată dificilă mai ales că nivelele de contaminare sînt mici, de ordinul 10^{-6}, 10^{-9} g/kg.

Diferite metode [1, 7, 9, 10, 12] au pus în evidență hidrocarburi policiclice aromatice din alimente afumate, din atmosferă, din pulberi de fum, sedimente, produse petroliere, sol și apă.

Procedeul utilizat pentru determinarea unor hidrocarburi policiclice aromatice din produse alimentare afumate folosește o metodă de extracție și purificare mai rapidă și avantajoasă, care în continuare permite identificarea unor hidrocarburi prin diferite metode: cromatografie în strat subțire, gaz-cromatografie sau spectrofotometrie.

Solvenții utilizați [6, 19, 20] la extracția hidrocarburilor din alimente, mai des folosiți sînt ciclohexanul, izooctanul, dimetilsulfoxidul, hexadecanul etc.

Pentru extracția hidrocarburilor policiclice aromatice din produse afumate de carne și pește s-a ales eterul etilic fiind mai accesibil.

Materiale folosite

Aparatura

a) Pîlnii de separare de 250, 500 ml.
b) Aparat de extracție Soxhlet 500 ml.
c) Coloană de sticlă pentru purificare de dimensiunile $h = 20$ cm și $\varnothing$ 2,5 cm.
d) Aparat din sticlă pentru distilat la vid cu baloane cu șlif.

Reactivii

1. Alcool etilic p.a.
2. Alcool metilic p.a.
3. Eter etilic p.a.
4. Benzen p.a. redistilat.
5. KOH rotulis.
6. Florisil (100—200 mesh) activat la 60°C 4 h.

Ing. chim. CAMELIA NISTOR și ing. TATIANA PACULAR, Institutul de igienă și sănătate publică — Iași.

10—15 g pentru o coloană de dimensiunile $h = 20$ cm, $\varnothing = 2{,}5$ cm.
7. Sulfat de sodiu anhidru.
8. Vată din sticlă.

Metoda de lucru

Extracția și saponificarea

Se ia o cantitate de 100—150 g probă de carne afumată, tocată sau mărunțită, se amestecă cu 15 g Na_2SO_4 anhidru și se pune într-un cartuș care se introduce într-un Soxhlet ce conține 5 g Na_2SO_4.

În balonul aparatului Soxhlet se introduc 200—350 ml etanol și 15 g KOH (cantitatea de KOH se mărește cînd proba conține grăsime mai mult de 35%) și cîteva bile de sticlă. Se extrage timp de 4 ore (4—6 cicluri pe oră).

Se concentrează extractul pînă la un volum de 75 ml prin distilarea alcoolului la vid, apoi se filtrează.

Extractul saponificat se trece într-o pîlnie de separare de 500 ml în care se adaugă 50 ml apă distilată acidulată și 40 ml eter etilic (raportul apă — eter etilic este de 3/4 sau 4/5), se agită energic și se separă [15]. Se repetă această operație de două ori. Se separă stratul eteric (ce conține hidrocarburile) într-un balon și se distilă pînă la sec. Se reia reziduul cu circa 15 ml benzen și se trece prin coloană pentru purificare. (Coloana are rolul de a purifica extractul de urmele de grăsimi și de alte substanțe străine).

Purificarea

Extractele benzenice de carne afumată se trec printr-o coloană cu florisil ($h = 20$ cm și $\varnothing$ 2,5 cm) preparată astfel: la baza coloanei de sticlă se pune un strat de vată de sticlă (1 cm) peste care se introduc 10—15 g florisil activat la 60° timp de 4 ore. Se spală coloana de 3—4 ori cu benzen și apoi se trece extractul. După trecerea extractului se spală de 2—3 ori balonul cu cîte 10 ml benzen, se trece prin coloană și se prinde peste extractul purificat, care se culege într-un balon cu șlif (100 ml) și se distilă la vid pînă la sec. Reziduul se reia cu 1—2 ml solvent (izooctan și ciclohexan) pentru estimarea conținutului de hidrocarburi prin diferite metode.

Pentru o purificare mai riguroasă [16] se solvă într-un ml amestec metanol-apă (4/1 v/v) apoi se extrage de 3 ori cu cîte 1 ml ciclohexan. La cei 3 ml de ciclohexan se adaugă de 2 ori cîte 3 ml de dimetilsulfoxid (DMSO).

Cei 6 ml rezultați de dimetilsulfoxid ce conțin hidrocarburile se agită cu 12 ml apă distilată și cu 3 ml ciclohexan de 3 ori. În final se obțin 9 ml ciclohexan cu hidrocarburile extrase, care se distilă pînă la sec și se reia cu 1 ml solvent. Extractul benzenic se mai poate purifica [10] printr-o separare prin cromatografie pe hîrtie sau strat subțire [17].

Rezultate și discuții

Metodele utilizate de Howard [1], Toth [13], Grimmer și Hildebrandt [12], Luke și Lenges [14] permit dozarea principalelor hidrocarburi cancerigene, dar acestea sînt laborioase, utilizînd cantități mari de probă (500—1000 g) și volume mari de solvenți de înaltă puritate.

La extracția hidrocarburilor din extractul saponificat s-a utilizat eter etilic și apă, cu condiția de a respecta riguros raportul apă: eter (3/4 sau 4/5) față de volumul probei.

Autori ca Toth, Grimmer și Bories utilizează o purificare pe silicagel tratat cu HCl și dezactivat, sau prin cromatografie în strat subțire, utilizînd celuloză acetilată ca suport.

S-a făcut o purificare mai rapidă printr-o coloană de florisil activat la 60°C timp de 4 ore, utilizînd ca solvent benzenul. Metoda de extracție — purificare descrisă, utilizată pentru detecția hidrocarburilor policiclice aromatice permite să se determine concentrații cuprinse între 0,1 microgramе/kg și zeci de microgramе/kg produs. Metoda asigură o recuperare a unei cantități, de 78% din cantitatea de hidrocarbură adăugată la probă [18]. Etapele de lucru sînt simple, ceea ce permite comparativ cu celelalte metode amintite, o scurtare a timpului afectat prelucrării și o importantă economie de solvent.

Rezultatele unor analize [18] au arătat că metoda descrisă este precisă și reproductibilă în funcție de diversitatea compoziției alimentare analizate.

Utilizînd acest procedeu de extracție și purificare s-a determinat un număr de 4 hidrocarburi (3,4-benzpiren, piren, crisen, fenantren) din diferite produse alimentare — produse afumate de carne și pește [18], găsindu-se valori între limitele 0,1—33 microgramе/kg produs.

Bibliografie

1. HOWARD, J., Extracția și estimarea PAH din alimente afumate. Journal AOAC, **49**, 1966, p. 505.
2. TILGNER, D. J., Przemysl. Spozywozy **17**, 1963, p. 17.
3. TILGNER, D. J., Milerk, Chem Abstr. **52**, 1958, 13126, g.
4. GORELOVA, N. D., Chem. Abstr. **56**, 1962, 13307 a.
5. DIKUN, P. P., Chem Abstr. **53**, 1959, 6478e 6472 h.
6. DIKUM, P. P., Vopr. Pitania **3**, 1981, p. 63.
7. WOJTELOWICZ, F. A., Vopr. Onkol. **7**, 1661, p. 71.
8. YOSHITA MASUDA, Gann, **62**, nr. 2, 1971, p. 27.
9. FRITZ, W., Nahrung **12**, 1968, p. 805.
10. BORIES, G., Ann. Nutr. **32**, 1978, p. 811,
11. BAILEY, E. Y., Brit. J. Cancer **12**, 1958, p. 348.
12. GRIMMER, G., J. A.O.A.C. **55**, 1972, p. 631.
13. TOTH, L., J. Cromatog. **50**, 1970, p. 72.
14. LUKE, D., LENGES, Y., Revue des fermentation et de ind. alimentaires **28**, 1973, p. 211.
15. SNEGHIREVA, I. A., Sovremenii metodî 1976, p. 170.
16. MANCAȘ, D., Metoda de detectare a HPA prin gazcromatografie. Sesiunea Științifică I.I.S.P.-Iași febr. 1980.
17. PACULAR, T. Detectarea HPA — Metoda cromatografie pe hîrtie și în strat subțire. Sesiunea Științifică I.I.S.P. Iași, febr. 1980.
18. NISTOR, C. și colab., Prezența unor HPA în produse alimentare. Sesiunea Științifică I.I.S.P. Iași, febr. 1980.
19. FRITZ, W., Nahrung **23**, 1979, p. 63.
20. KEDZIERSKI, B., Acta alimentaria Polonica **3**, 1977, p. 175.

Intrat în redacție: 27. X. 1981

LEONARD BADEA

Optimizarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor complexe cu scop multiplu*

C.Z. 66.012.2

În lucrare se prezintă, într-o formă generală, un model pentru optimizarea bilanțului de materiale al unui sistem complex cu scop multiplu. Funcția obiectiv reprezintă beneficiul maxim al sistemului sau suma minimă a cheltuielilor de operare. Restricțiile reprezintă bilanțul de materiale al fiecărui sistem cu scop unic pentru fiecare specie și subsistem și dependența capacității fiecărui subsistem cu scop multiplu de capacitățile subsistemelor cu scop unic care îl compun. Se prezintă de asemenea o aplicație a modelului la o instalație chimică pentru obținerea unui produs finit folosind succesiv două materii prime diferite.

The paper deals with the description, in a general form, of a model for optimizing the material balance of a multipurpose complex system. The objective function represents the maximum benefit of the system or the minimum operating costs. The constraints represents the material balance of each singlepurpose system for each species and subsystem and the dependence of the capacity of each multipurpose system on the capacities of the component singlepurpose subsystems. An application of the model to a chemical plant for obtaining a finite product by processing sequentially two different raw materials, is also presented.

В работе представлена в общем виде модель оптимизации материальных балансов многоцелевой комплексной системы. Функция объектив представляет собой максимальную прибыль системы или же минимальную сумму эксплуатации. Ограничения представляют материальный баланс каждой одноцелевой системы для каждой разновидности и подсистемы и зависимость емкости каждой многоцелевой подсистемы от емкости составляющих оноцелевых подсистем. Изложен, также, пример применения модели в случае химической установки для получения конечного продукта с использованием двух последовательных разного вида сырьевых материалов.

În mod curent în proiectarea instalațiilor chimice sînt analizate sisteme cu scop unic considerînd că scopul respectiv, caracterizat prin performanțele tehnico-economice sau prin caracteristicile materiilor prime sau produselor finite, este același pe întreaga perioadă de funcționare a sistemului.

Necesitatea de a proiecta instalații eficiente în condiții de funcționare variabile în timp impune ca sistemele respective să fie considerate sisteme cu scop variabil în timp.

Exemplele cele mai cunoscute se referă la instalațiile care sînt alimentate succesiv cu materii prime diferite, care realizează succesiv produse diferite și care utilizează succesiv mai multe procese tehnologice sau variante ale unui proces.

Cauzele care conduc la variația în timp a scopului unui sistem sînt în general schimbările pe piață a cererii de materii prime și produse finite cu consecințele respective asupra prețurilor acestora, perfecționările în domeniul tehnologiei și utilajelor și modificările legislațiilor privind depoluarea mediului ambiant.

Sistemul cu scop variabil în timp, denumit în cadrul acestei lucrări „sistem cu scop multiplu" poate fi considerat un sistem care realizează succesiv, în diferite intervale de timp, scopurile mai multor sisteme cu scop unic.

În figura 1 este reprezentată, pentru exemplificare, variația în timp a scopului unui sistem cu scop multiplu, respectiv probabilitatea variației scopului, exprimat prin constanta de transformare a materiei prime în produs finit.

Sistemul corespunde unei instalații care realizează produsul finit E utilizînd patru materii prime diferite A, B, C, D, succesiv în intervalele de timp $t(A)$, $t(B)$, $t(C)$, $t(D)$, respectiv simultan cu probabilitățile $P(A)$, $P(B)$, $P(C)$, $P(D)$.

Scopurile sistemului sînt exprimate prin constantele $k_E^{(A)}$, $k_E^{(B)}$, $k_E^{(C)}$, $k_E^{(D)}$ reprezentînd fracțiile respective de transformare a materiilor prime A, B, C, D în produsul finit E.

* Lucrarea a fost prezentată la Conferința națională de cibernetică, București, 1—3 octombrie, 1981.

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul pentru inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

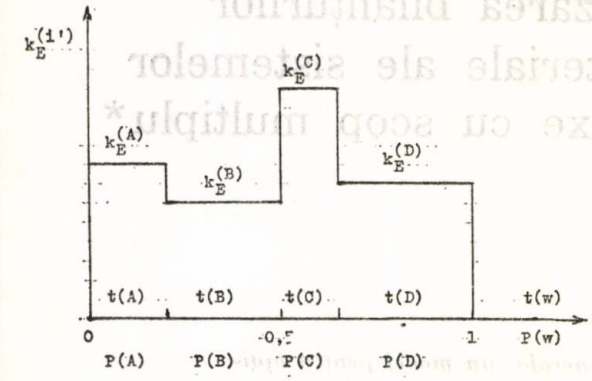


Fig. 1. Variaţia scopului unui sistem cu scop multiplu.
$k_E^{(A)}$, $k_E^{(B)}$, $k_E^{(C)}$, $k_E^{(D)}$ — constantă de transformare a materiei prime A, respectiv B, C, D în produsul finit E; $t(A)$, $t(B)$, $t(C)$, $t(D)$ — interval de timp; $P(A)$, $P(B)$, $P(C)$, $P(D)$ — probabilitate.

Sistemul cu scop multiplu este constituit din subsisteme cu scop multiplu iar subsistemul cu scop multiplu este constituit din subsisteme cu scop unic care corespund din punct de vedere funcţional şi constructiv [1, 2].

În figura 2 este reprezentat un sistem cu scop multiplu constituit din subsistemele cu scop multiplu J şi J' interdependente.

Fiecare subsistem cu scop multiplu J, J' este constituit din subsisteme cu scop unic $j(w)$, respectiv $j'(w)$.

Fiecare subsistem cu scop unic poate fi alimentat cu fluxuri de materiale provenite din exteriorul sistemului (materii prime proaspete), fluxuri recirculate şi fluxuri care rezultă de la alte subsisteme (materii prime netransformate şi produse intermediare).

Din fiecare subsistem pot rezulta fluxuri de materiale care sînt distribuite în afara sistemului (produse finite şi produse intermediare), fluxuri recirculate şi fluxuri care alimentează alte subsisteme.

Fiecare flux de materiale este constituit dintr-un amestec de componenţi (specii) i.

Modelul matematic pentru optimizarea bilanţului de materiale al sistemului cu scop multiplu poate fi scris sub forma generală:

$$F(\text{opt}) = \text{opt}\left\{\sum_w P_w\left[\sum_u v_{uw}G_{uw}(x_{uw}/G_{uw})^{a_{uw}} + \sum_F v_F G_F (x_F/G_F)^{a_F}\right]\right\} \quad (1)$$

$$\sum_u x_{uw} = O_{zw} \quad (2.1)$$

$$\sum_u b_{uz'w}x_{uw} = O_{z'w} \quad (2.2)$$

$$x_{kw}\left\{\begin{matrix}<\\=\\>\end{matrix}\right\} d_{kw} \quad (2.3)$$

$$x_{r'w}\Big/\sum_{r'} x_{r'w} - x_{r''w}\Big/\sum_{r''} x_{r''w} = O_{z''w} \quad (2.4)$$

$$x_F - x_{tw} \geqslant O_{tw} \quad (2.5)$$

unde: $F(\text{opt})$ este valoarea optimă a funcţiei obiectiv;

x_{kw}, $x_{r'w}$, $x_{r''w}$, x_{uw} sînt necunoscute reprezentînd cantităţi de component sau capacităţi ale subsistemelor cu scopul unic w;

x_{tw} — necunoscute reprezentînd capacităţi volumice ale subsistemelor cu scopul unic w care compun subsistemele respective cu scop multiplu;

x_F — necunoscute reprezentînd capacităţi volumice ale subsistemelor cu scop multiplu;

$b_{uz'w}$ — constante reprezentînd fracţii de transformare sau de separare a componenţilor în subsistemele cu scopul unic w sau rapoarte între cantităţile componenţilor care alimentează subsistemele;

d_{kw} — constante reprezentînd valori impuse ale cantităţilor de component sau capacităţilor subsistemelor cu scopul unic w;

G_{uw}, G_F — constante reprezentînd valori de referinţă a necunoscutelor x_{uw}, respectiv x_F;

v_{uw}, v_F — constante reprezentînd costurile mărimilor de referinţă G_{uw}, respectiv G_F;

a_{uw}, a_F — coeficienţi de ridicare la scară a produselor $v_{uw}G_{uw}$, respectiv $v_F G_F$;

P_w — probabilităţi ale realizării scopului w.

Indicii z, z', z'' se referă la numărul de ecuaţii.

Funcţia obiectiv poate reprezenta beneficiul maxim al sistemului cu scop multiplu sau suma minimă a cheltuielilor de operaţie ale sistemului.

Restricţiile (2.1)—(2.3) reprezintă bilanţul de materiale pentru fiecare sistem cu scop unic şi component.

Restricţiile (2.4) (neliniare) reprezintă identitatea compoziţiei fiecărui flux de materiale care rezultă dintr-un subsistem şi există opţiunea ca acesta să fie distribuit la un alt subsistem sau în exteriorul sistemului.

Restricţiile (2.5) exprimă dependenţa capacităţii fiecărui subsistem cu scop multiplu de capacităţile subsistemelor cu scop unic care îl compun.

Modelul descris permite optimizarea bilanţului de materiale al unui sistem complex care realizează succesiv mai multe scopuri în diferite intervale de timp.

Soluţia obţinută constituie un compromis al soluţiilor care corespund sistemelor cu scop unic considerate separat, în condiţiile capacităţilor minime ale subsistemelor cu scop multiplu.

Exemplu. O instalaţie chimică pentru obţinerea produsului principal B poate realiza succesiv două variante ale unui proces tehnologic (U, V) care corespund alimentării acesteia cu două materii prime diferite (A, C).

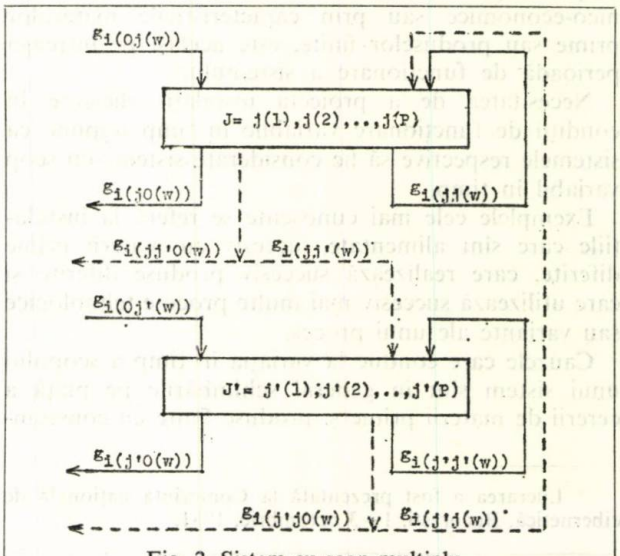


Fig. 2. Sistem cu scop multiplu.
J, J' — subsistem cu scop multiplu.

În figurile 3 a, b sînt reprezentate sistemele cu scop unic respective corespunzător instalațiilor individuale care ar trebui realizate în absența sistemului cu scop multiplu.

Fiecare sistem este constituit dintr-un reactor ($1(U)$, $1(V)$) și o instalație pentru separarea produselor de reacție ($2(U)$, $2(V)$).

Materia primă netransformată, în amestec cu o cantitate mică de produs finit, poate fi recirculată la alimentarea reactorului sau poate fi distribuită la un alt sistem. Reactorul se consideră că este format din două elemente *1*a și *1*b corespunzător alimentării acestuia cu materie primă, respectiv cu produs finit.

După analiza posibilităților funcționale și constructive ale utilajelor a rezultat că se poate realiza sistemul cu scop multiplu constituit dintr-un reactor ($1(U)$, $1(V)$) și o instalație de separare ($2(U)$, $2(V)$) (fig. 3c).

Componenții fluxurilor de materiale sînt indicați în figura 3.

Sistemul este alimentat succesiv cu materiile prime *A* și *C* pe o perioadă de 9, respectiv de 6 ani.

Fracțiile de transformare, la o trecere, în reactorul $1(U)$, respectiv $1(V)$, a cantităților $g_{A(01a(U))} + g_{A(21a(U))}$, $g_{B(21b(U))}$ în cantitățile $g_{A(1a2(U))}$, $g_{B(1a2(U))}$, $g_{B(1b2(U))}$ și a cantităților $g_{C(01a(V))} + g_{C(21a(V))}$, $g_{B(21b(V))}$ în cantitățile $g_{B(1a2(V))}$, $g_{C(1a2(U))}$, $g_{B(1b2(V))}$ (kg/kg), sînt:

$$c^{(A)}_{A(1a2(U))} = 0{,}5; \quad c^{(A)}_{B(1a2(U))} = 0{,}5; \quad c^{(B)}_{B(1b2(U))} = 1;$$

$$c^{(C)}_{B(1a2(V))} = 0{,}9; \quad c^{(C)}_{C(1a2(V))} = 0{,}1; \quad c^{(B)}_{B(1b2(V))} = 1.$$

Fracțiile de separare, la o trecere, în instalația de separare $2(U)$, respectiv $2(V)$, a cantității $g_{A(1a2(U))} + g_{B(1a2(U))} + g_{B(1b2(U))}$ în cantitățile $g_{A(20(U))}$, $g_{A(21a(U))} + g_{A(21a0(U))}$, $g_{B(20(U))}$, $g_{B(21b(U))} + g_{B(21b0(U))}$ și a cantității $g_{C(1a2(V))} + g_{B(1a2(V))} + g_{B(1b2(V))}$ în cantitățile $g_{C(20(V))}$, $g_{C(21a(V))} + g_{C(21a0(V))}$, $g_{B(20(V))}$, $g_{B(21b(V))} + g_{B(21b0(V))}$ (kg/kg) sînt:

$$c^{(A)}_{A(20(U))} = 0{,}05; \quad c^{(A)}_{A(21a(U))} + c^{(A)}_{A(21a0(U))} = 0{,}95;$$

$$c^{(B)}_{B(20(U))} = 0{,}98;$$

$$c^{(B)}_{B(21b(U))} + c^{(B)}_{B(21b0(U))} = 0{,}02; \quad c^{(C)}_{C(20(V))} = 0{,}04; \quad c^{(C)}_{C(21a(V))} + c^{(C)}_{C(21a0(V))} = 0{,}96; \quad c^{(B)}_{B(20(V))} = 0{,}99; \quad c^{(B)}_{B(21b(V))} + c^{(B)}_{B(21b0(V))} = 0{,}01.$$

Cantitățile de materii prime disponibile (kg/h) sînt:

$$g_{A(01a(U))} = K_A = 1000; \quad g_{C(01a(V))} = K_C = 1000.$$

Prețurile de vînzare a materiilor prime ($g_{A(01a(U))}$, $g_{C(01a(V))}$), produselor intermediare ($g_{A(21a0(U))}$, $g_{C(21a0(V))}$) și produselor finite ($g_{B(20(U))}$, $g_{B(20(V))}$) (lei/kg) sînt:

$$v_{gA(01a)} = 1; \quad v_{gC(01a)} = 1{,}5; \quad v_{gA(21a0))} = 1;$$

$$v_{gC(21a0)} = 1{,}5; \quad v_{gB(20)} = 4.$$

Capacitățile de referință ale reactorului $1(U)$, $1(V)$ și ale instalației de separare $2(U)$, $2(V)$ (kg/h) sînt:

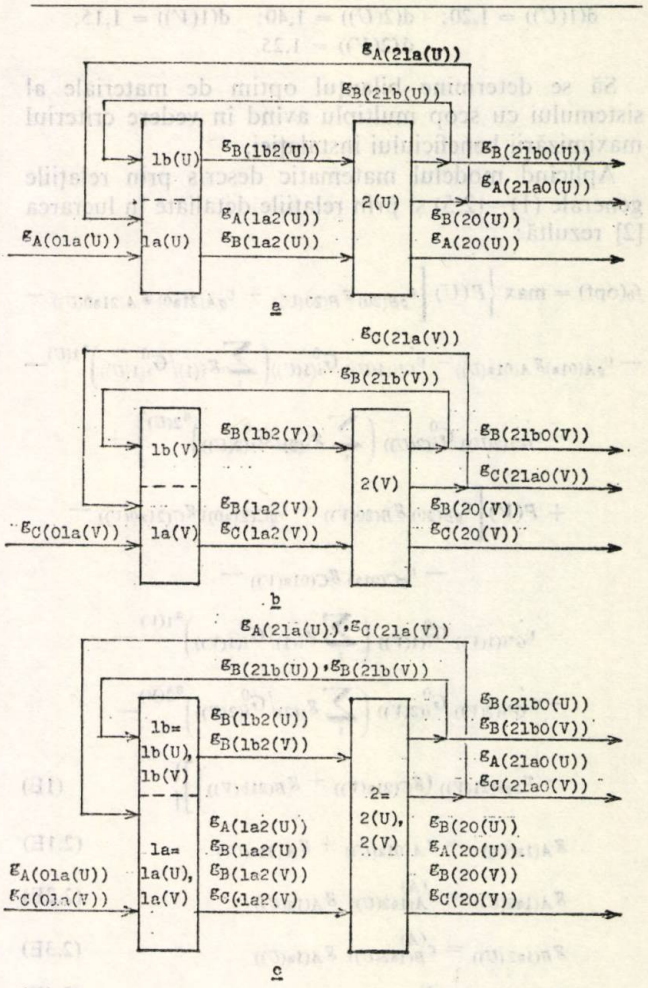


Fig. 3. Sisteme cu scop unic pentru obținerea produsului principal *B* din materiile prime *A* și *C* (*a*, *b*) și sistemul cu scop multiplu pentru obținerea succesivă a produsului *B* din materiile prime *A* și *C* (*c*).

1(*U*), *1*(*V*) — subsistem cu scop unic de transformare; *2*(*U*), *2*(*V*) — subsistem cu scop unic de separare; *1* — subsistem cu scop multiplu de transformare; *2* — subsistem cu scop multiplu de separare.

$$G^0_{i(1(U))} = G^0_{i(2(U))} = G^0_{i(1(V))} = G^0_{i(2(V))} = 1000.$$

Cheltuielile de operare în reactorul $1(U)$, $1(V)$ și în instalația de separare $2(U)$, $2(V)$ raportate la unitatea de capacitate de referință respectivă (lei/kg) sînt:

$$v'_{G}o_{i(1(U))} = 0{,}85; \quad v'_{G}o_{i(2(U))} = 0{,}25; \quad v'_{G}o_{i(1(V))} = 0{,}65;$$

$$v'_{G}o_{i(2(V))} = 0{,}25.$$

Coeficienții de ridicare la scară a cheltuielilor de operare în reactorul $1(U)$, $1(V)$ și în instalația de separare $2(U)$, $2(V)$ sînt:

$$a_{1(U)}, \; a_{2(U)}, \; a_{1(V)}, \; a_{2(V)} = 0{,}7.$$

Cheltuielile de operare suplimentare pentru recircularea cantităților $g_{A(21a(U))} + g_{B(21b(U))}$, $g_{C(21b(V))} + g_{B(21b(V))}$ (lei/kg) sînt: $v'_{Sgi(21(U))} = 0$; $v'_{Sgi(21(V))} = 1{,}37$.

Densitățile amestecurilor de componenți din reactorul $1(U)$, $1(V)$ și din instalația de separare $2(U)$, $2(V)$ (kg/l) sînt:

$d(1(U)) = 1{,}20$; $d(2(U)) = 1{,}40$; $d(1(V)) = 1{,}15$; $d(2(V)) = 1{,}25$.

Să se determine bilanțul optim de materiale al sistemului cu scop multiplu avînd în vedere criteriul maximizării beneficiului instalației.

Aplicînd modelul matematic descris prin relațiile generale (1)—(2.5) și prin relațiile detaliate în lucrarea [2] rezultă:

$$f_b(\text{opt}) = \max \Big\{ P(U) \Big[v_{gB(20)}\, g_{B(20(U))} + v_{gA(21a0)}\, g_{A(21a0(U))} - v_{gA(01a)} g_{A(01a(U))} - v'_{G^*i(1(U))}\, G^0_{i(1(U))} \Big(\sum_i g_{i(1)} / G^0_{i(1(U))} \Big)^{a_1(U)} - v'_{G^*i(2(U))}\, G^0_{i(2(U))} \Big(\sum_i g_{i(2)} / G^0_{i(2(U))} \Big)^{a_2(U)} \Big] + P(V) \Big[v_{gB(20)}\, g_{B(20(V))} + v_{gC(21a0)}\, g_{C(21a0(V))} - v_{gC(01a)}\, g_{C(01a(V))} - v'_{G^*i(1(V))}\, G^0_{i(1(V))} \Big(\sum_i g_{i(1)} / G^0_{i(1(V))} \Big)^{a_1(V)} - v'_{G^*i(2(V))}\, G^0_{i(2(V))} \Big(\sum_i g_{i(2)} / G^0_{i(2(V))} \Big)^{a_2(V)} - v'_{Sgi(21(V))} \left(g_{C(21a(V))} + g_{B(21b(V))} \right) \Big] \Big\} \quad (1E)$$

$$g_{A(1a(U))} = g_{A(01a(U))} + g_{A(21a(U))} \quad (2.1E)$$

$$g_{A(1a2(U))} = c^{(A)}_{A(1a2(U))}\, g_{A(1a(U))} \quad (2.2E)$$

$$g_{B(1a2(U))} = c^{(A)}_{B(1a2(U))}\, g_{A(1a(U))} \quad (2.3E)$$

$$g_{A(01a(U))} = K_A \quad (2.4E)$$

$$g_{B(1b(U))} = g_{B(21b(U))} \quad (2.5E)$$

$$g_{B(1b2(U))} = c^{(B)}_{B(1b2(U))}\, g_{B(21b(U))} \quad (2.6E)$$

$$\sum_i g_{i(2(U))} = g_{A(1a2(U))} + g_{B(1a2(U))} + g_{B(1b2(U))} \quad (2.7E)$$

$$g_{A(21a(U))} + g_{A(21a0(U))} = \left(c^{(A)}_{A(21a(U))} + c^{(A)}_{A(21a0(U))} \right) g_{A(1a2(U))} \quad (2.8E)$$

$$g_{B(21b(U))} + g_{B(21b0(U))} = \left(c^{(B)}_{B(21b(U))} + c^{(B)}_{B(21b0(U))} \right) \left(g_{B(1a2(U))} + g_{B(1b2(U))} \right) \quad (2.9E)$$

$$g_{A(20(U))} = c^{(A)}_{A(20(U))}\, g_{A(1a2(U))} \quad (2.10E)$$

$$g_{B(20(U))} = c^{(B)}_{B(20(U))} \left(g_{B(1a2(U))} + g_{B(1b2(U))} \right) \quad (2.11E)$$

$$g_{A(21a(U))} / \left(g_{A(21a(U))} + g_{B(21b(U))} \right) = g_{A(21a0(U))} / \left(g_{A(21a0(U))} + g_{B(21b0(U))} \right) \quad (2.12E)$$

$$g_{C(1a(V))} = g_{C(01a(V))} + g_{C(21a(V))} \quad (2.13E)$$

$$g_{B(1a2(V))} = c^{(C)}_{B(1a2(V))}\, g_{C(1a(V))} \quad (2.14E)$$

$$g_{C(1a2(V))} = c^{(C)}_{C(1a2(V))}\, g_{C(1a(V))} \quad (2.15E)$$

$$g_{C(01a(V))} = K_C \quad (2.16E)$$

$$g_{B(1b(V))} = g_{B(21b(V))} \quad (2.17E)$$

$$g_{B(1b2(V))} = c^{(B)}_{B(1b2(V))}\, g_{B(21b(V))} \quad (2.18E)$$

$$\sum_i g_{i(2(V))} = g_{B(1a2(V))} + g_{B(1b2(V))} + g_{C(1a2(V))} \quad (2.19E)$$

$$g_{C(21a(V))} + g_{C(21a0(V))} = \left(c^{(C)}_{C(21a(V))} + c^{(C)}_{C(21a0(V))} \right) g_{C(1a2(V))} \quad (2.20E)$$

$$g_{B(21b(V))} + g_{B(21b0(V))} = \left(c^{(B)}_{B(21b(V))} + c^{(B)}_{B(21b0(V))} \right) \left(g_{B(1a2(V))} + g_{B(1b2(V))} \right) \quad (2.21E)$$

$$g_{C(20(V))} = c^{(C)}_{C(20(V))}\, g_{C(1a2V))} \quad (2.22\ E)$$

$$g_{B(20(V))} = c^{(B)}_{B(20(V))} \left(g_{B(1a2(V))} + g_{B(1b2(V))} \right) \quad (2.23\ E)$$

$$g_{C(21a(V))} / \left(g_{C(21a(V))} + g_{B(21b(V))} \right) = g_{C(21a0(V))} / \left(g_{C(21a0(V))} + g_{B(21b0(V))} \right) \quad (2.24E)$$

$$\sum_i g_{i(1)} / d(1) \geqslant \left(g_{A(1a(U))} + g_{B(1b(U))} \right) / d(1(U)) \quad (2.25\ E)$$

$$\sum_i g_{i(1)} / d(1) \geqslant \left(g_{C(1a(V))} + g_{B(1b(V))} \right) / d(1(V)) \quad (2.26E)$$

$$\sum_i g_{i(2)} / d(2) \geqslant \sum_i g_{i(2)U))} / d(2(U)) \quad (2.27E)$$

$$\sum_i g_{i(2)} / d(2) \geqslant \sum_i g_{i\,(2(V))} / d(2(V)) \quad (2.28E)$$

unde:

$g_{i(0j(w))}$, $g_{i(jj'(w))}$, $g_{i(jj'0(w))}$, $g_{i(j0(w))}$ sînt cantități de component;

$g_{i(j(w))}$ — cantitatea componentului care alimentează subsistemul cu scop unic;

$\sum_i g_{i(j(w))}$, $\sum_i g_{i(j)}$ — cantitatea totală a componenților care alimentează subsistemul cu scop unic, respectiv subsistemul cu scop multiplu;

$d(j)$ — densitatea amestecului de componenți care alimentează subsistemul cu scop multiplu;

$P(w)$ — probabilitatea realizării scopului unic;

$f_b(\text{opt})$ — beneficiul maxim al sistemului cu scop multiplu.

Indicii se referă la: component (i), subsistem (j, j') și scop (w). Indicele O se referă la exteriorul sistemului. Cînd în paranteză sînt mai mulți indici aceștia se referă la subsistemul din care provine componentul (primul indice) și la subsistemul la care este distribuit (următorii indici).

Densitățile amestecurilor de componenți care alimentează subsistemele cu scop multiplu se consideră egale cu valorile cele mai mari ale densităților corespunzătoare subsistemelor respective: cu scop unic $d(1) = d(1(U)) = 1{,}20$; $d(2) = d(2(U)) = 1{,}40$.

Probabilitățile se determină pe baza perioadelor de timp care corespund alimentării sistemului cu materia primă A, respectiv C: $P(U) = 9/(9 + 6) = 0{,}6$; $P(V) = 6/(9 + 6) = 0{,}4$.

Notînd:

$$x_1 = g_{A(1a(U))},\ x_2 = g_{A(1a2(U))},\ x_3 = g_{B(1a2(U))},\ x_4 = g_{A(01a(U))},$$

$$x_5 = g_{B(1b(U))},\ x_6 = g_{B(1b2(U))},\ x_7 = \sum_i g_{i(2(U))},$$

$$x_8 = g_{A(21a(U))},\ x_9 = g_{A(21a0(U))},\ x_{10} = g_{B(21b(U))},$$

$$x_{11} = g_{B(21b0(U))},\ x_{12} = = g_{B(20(U))},\ x_{13} = g_{A(20(U))},$$

$$x_{14} = g_{C(1a(V))},\ x_{15} = g_{B(1a2(V))},\ x_{16} = g_{C(1a2(V))},$$

$$x_{17} = g_{C(01a(V))},\ x_{18} = g_{B(1b(V))},\ x_{19} = g_{B(1b2(V))},$$

$$x_{20} = \sum_i g_{i(2(V))},\ x_{21} = g_{C(21a(V))},\ x_{22} = g_{C(21a0(V))},$$

$$x_{23} = g_{B(21b(V))},\ x_{24} = g_{B(21b0(V))},\ x_{25} = g_{B(20(V))},$$

$$x_{26} = g_{C(20(V))},\ x_{27} = \sum_i g_{i(1)},\ x_{28} = \sum_i g_{i(2)},$$

rezultă:

$$f_b\ (\text{opt}) = \max \{0{,}6\,[4x_{12} + x_9 - x_4 - 0{,}85 \cdot 1000\,(x_{27}/1000)^{0{,}7} - 0{,}25 \cdot 1000(x_{28}/1000)^{0{,}7}] + 0{,}4\,[4x_{25} + 1{,}5x_{22} - 1{,}5x_{17} - 0{,}65 \cdot 1000(x_{27}/1000)^{0{,}7} - 0{,}25 \cdot 1000(x_{28}/1000)^{0{,}7} - 1{,}37(x_{21} + x_{23})]\} \quad (3E)$$

$$x_1 = x_4 + x_8 \quad (3.1E)$$
$$x_2 = 0{,}5x_1 \quad (3.2E)$$
$$x_3 = 0{,}5x_1 \quad (3.3E)$$
$$x_4 = 1000 \quad (3.4E)$$
$$x_5 = x_{10} \quad (3.5E)$$
$$x_6 = x_{10} \quad (3.6E)$$
$$x_7 = x_2 + x_3 + x_6 \quad (3.7E)$$
$$x_8 + x_9 = 0{,}95x_2 \quad (3.8E)$$
$$x_{10} + x_{11} = 0{,}02(x_3 + x_6) \quad (3.9E)$$
$$x_{12} = 0{,}98(x_3 + x_6) \quad (3.10E)$$
$$x_{13} = 0{,}05x_2 \quad (3.11E)$$
$$x_8/(x_8 + x_{10}) = x_9/(x_9 + x_{11}) \quad (3.12E)$$
$$x_{14} = x_{17} + x_{21} \quad (3.13E)$$
$$x_{15} = 0{,}9x_{14} \quad (3.14E)$$
$$x_{16} = 0{,}1x_{14} \quad (3.15E)$$
$$x_{17} = 1000 \quad (3.16E)$$
$$x_{18} = x_{23} \quad (3.17E)$$
$$x_{19} = x_{23} \quad (3.18E)$$
$$x_{20} = x_{15} + x_{19} + x_{16} \quad (3.19E)$$
$$x_{21} + x_{22} = 0{,}96x_{16} \quad (3.20E)$$
$$x_{23} + x_{24} = 0{,}01(x_{15} + x_{19}) \quad (3.21E)$$
$$x_{25} = 0{,}99(x_{15} + x_{19}) \quad (3.22E)$$
$$x_{26} = 0{,}04x_{16} \quad (3.23E)$$
$$x_{21}/(x_{21} + x_{23}) = x_{22}/(x_{22} + x_{24}) \quad (3.24E)$$
$$x_{27}/1{,}20 \geqslant (x_1 + x_5)/1{,}20 \quad (3.25E)$$
$$x_{27}/1{,}20 \geqslant (x_{14} + x_{18})/1{,}15 \quad (3.26E)$$
$$x_{28}/1{,}40 \geqslant x_7/1{,}40 \quad (3.27E)$$
$$x_{28}/1{,}40 \geqslant x_{20}/1{,}25 \quad (3.28E)$$

Modelul matematic a fost rezolvat cu ajutorul unui algoritm bazat pe descompunerea problemei neliniare în mai multe probleme liniare care se rezolvă succesiv cu un algoritm Simplex [3].

Soluția este: f_b (opt) = 1002,09 lei/h; $x_1 = 1904{,}76$; $x_2 = 952{,}38$; $x_3 = 952{,}38$; $x_4 = 1000{,}00$; $x_5 = 19{,}44$; $x_6 = 19{,}44$; $x_7 = 1924{,}20$; $x_8 = 904{,}76$; $x_9 = 0{,}00$; $x_{10} = 19{,}44$; $x_{11} = 0{,}00$; $x_{12} = 952{,}38$; $x_{13} = 47{,}62$; $x_{14} = 1106{,}19$; $x_{15} = 995{,}58$; $x_{16} = 110{,}62$; $x_{17} = 1000{,}00$; $x_{18} = 10{,}06$; $x_{19} = 10{,}06$; $x_{20} = 1116{,}25$; $x_{21} = 106{,}19$; $x_{22} = 0{,}00$; $x_{23} = 10{,}06$; $x_{24} = 0{,}00$; $x_{25} = 995{,}58$; $x_{26} = 4{,}42$; $x_{27} = 1924{,}20$; $x_{28} = 1924{,}20$.

Valorile $x_1 - x_{28}$ sînt în kg/h.

Capacitățile volumice pe unitatea de timp ale subsistemelor cu scop multiplu și ale subsistemelor cu scop unic respective (1/h) sînt: $x_{27}/1{,}20 = 1603{,}5$; $(x_1 + x_5)/1{,}20 = 1603{,}5$; $(x_{14} + x_{18})/1{,}15 = 970{,}65$; $x_{28}/1{,}40 = 1374{,}43$; $x_7/1{,}40 = 1374{,}43$; $x_{20}/1{,}25 = 893{,}00$.

Bibliografie

1. BADEA, L., Rev. Chim., 29, 1978, p. 427.
2. BADEA, L., „Optimization of the Structure of a Multipurpose Chemical System", in: LAINIOTIS, D. G. and. N. S. TZANNES (eds), Applications of Information and Control Systems, Dordrecht, Boston, London, D. Reidel Publishing Company, 1980, p. 433.
3. BELCEA, I., Rev. Chim., 30, 1979, p. 57.

Intrat în redacție: 3. XI. 1981

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A β-MIRCENULUI

Brevet R.S.R. Nr. 70112

Invenția se referă la un procedeu de preparare a β-mircenului. Se aduce în reacție magneziul activat și 1-brom — 3-metil-2-butenă, în raport de greutate de circa 0,5 — 1, în mediu de eter etilic la temperatura de reflux, apoi amestecul de reacție este tratat cu soluția formată din 1 parte 1-brom-3-metil-2-butenă și 1,3 părți 2-brommetil-1,3-butadienă la temperatura de fierbere.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— permite obținerea β-mircenului pornind de la produse de sinteză ușor accesibile;

— elimină folosirea catalizatorilor;

— conduce la randament superior.

Dosar nr.: 85617 Int. Cl²: C 07 F 15/04
Data înregistrării: 14.04.1976 Titular: Institutul de chimie
Data publicării: 09.04.1971 Cluj-Napoca

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—31 MAI 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuiește STAS
1	2	3	4	5
		L. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 43	12043/1—81	Inele O din cauciuc. Încercarea la tracțiune	81—12—01	—
L 43	12043/2—81	Inele O din cauciuc. Determinarea deformației permanente la compresiune sub deformație constantă	81—12—01	—
L 53	12045—81	Lac fenolformaldehidic	81—12—01	—

STANDARDE DE STAT MODIFICATE ÎN PERIOADA 01—31 MAI 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat și modificarea
1	2	3
L 47	2776—79	*Tălpi tocuri și capace de tocuri din cauciuc pentru încălțăminte de uz general.* *Textul modificării* 1. Capul tabelului 3, pct. 2, 3, 3 se modifică astfel: Caracteristici — Tip C, CV, D și DV (Clasa 60, clasa 70, Clasa 80) — Metode de verificare 2. În tabelul 3 rezistența la desprindere la condiționare normală se modifică în 4,2 N/mm în loc de 3,9 N/mm pentru toate clasele de duritate
L 54	10925—77	*Echipament pentru protecție și de lucru. Cizme din policlorură de vinil, pentru apă și noroi* *Textul modificării:* Pct. 5.2 se modifică astfel: Cizmele se livrează perechi legate cu sfoară sau fir din PVC după ce în prealabil s-a introdus o cizmă în cealaltă sau după suprapunerea lor. Livrarea cizmelor se face în containere sau palete-lăzi. Cu acordul părților, cizmele se pot introduce direct în mijloacele de transport, luîndu-se măsurile necesare care să asigure menținerea calității încălțămintei la timpul transportului
L 43	7950/1—78	*„Manșete de rotație cu buză de etanșare. Condiții tehnice generale de calitate"* *Textul modificării:* La pct. 4.3.3. se elimină precizarea „prevăzută cu arc" și se completează cu „fără arc" La pct. 4.4.4 se completează d_m diametrul mandrinei cu precizarea „egal diametrul maxim al buzei de etanșare al manșetei" Decizia nr. 444/81—05—27

STANDARDE DE STAT ANULATE ÎN PERIOADA 01—31 MAI 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data anulării	Motivul anulării
1	2	3	4	5
L 47	9865—75	Încălțăminte de cauciuc. Determinarea aderenței între fețe și talpă	1981—05—07	Colectivul de analiză a propus anularea standardului deoarece metoda nu dă rezultate concludente și reproductibile Decizia nr. 347/81—05—07
L 43	68—64	Tuburi de cauciuc pentru foraj pentru presiunea foraj de 140 kgf/cm²	1981—05—27	S-a propus anularea standardului deoarece în prezent toate furtunurile de foraj se execută numai conform STAS 9970—74 (produsul conform STAS 68—64 este învechit și depășit din punct de vedere tehnologic) Decizia nr. 446/81—05—27

ȘTEFAN UNGUREANU
ION CURIEVICI
CORNELIU PETRILĂ

Sensibilitatea unui reactor catalitic multitubular pentru procese puternic exoterme

C. Z. 66.023:66.094.17:547.532

Se studiază sensibilitatea în regim staționar a unui reactor catalitic multitubular pentru procese puternic exoterme, în raport cu conversia și temperatura inițiale și cu principalii parametri de proiectare și de exploatare, pe baza matricilor de sensibilitate. În acest scop se extind noțiunile de variabile de stare și de funcții de sensibilitate luînd în considerare și alte variabile independente decît timpul. Procedeul este exemplificat la un reactor catalitic pentru hidrogenarea benzenului.

The sensitivity in steady-state regime of a multitubular catalytic reactor for strong exothermal processes is studied as against initial conversion and temperature and the designing and operation parameters, on the basis of the sensitivity matrixes. With this aim in view, the notions of state variables and sensitivity functions are extended taking into account also other independent variables than time. The process is exemplified on a catalytic reactor for benzene hydrogenation.

Изучена чувствительность в стационарном режиме трубчатого каталитического реактора для сильно экзотермических процессов, в связи с конверсией, начальной температурой и главными пректными и эксплуатационными параметрами, на основе матриц чувствительности. С этой целью расширяются понятия переменных состояния и функций чувствительности, учитывая и другие независимые переменные кроме времени. Способ проверяется на примере каталитического реактора для гидрированиябензола.

Proiectarea și exploatarea optimală a instalațiilor și proceselor din industria chimică necesită o cunoaștere aprofundată a influențelor tuturor factorilor care intervin în acestea asupra mărimilor caracteristice.

Studiul sensibilității sistemelor, pus la punct în automatică, cu aplicații la analiza și sinteza sistemelor automate optimale, poate fi preluat și extins și în alte domenii; în ingineria chimică, utilizarea modelelor matematice ale proceselor trebuie precedată de o analiză de sensibilitate ([1, 2]).

În continuare se prezintă și se aplică algoritmii de calcul ai sensibilității, cu introducerea altei variabile independente decît timpul, la calculul matricelor de sensibilitate ale unui reactor catalitic multitubular pentru procese puternic exoterme. Aceste matrice funcționale permit să se urmărească influența unor mici modificări ale conversiei și temperaturii inițiale sau ale valorilor principalilor parametri de proiectare și de exploatare asupra conversiei și temperaturii masei de reacție în lungul reactorului. Pentru exemplificare numerică se utilizează modelul matematic al unui reactor catalitic pentru hidrogenarea benzenului [3], model care a fost verificat experimental.

Conf. dr. ing. ȘTEFAN UNGUREANU, prof. ing. ION CURIEVICI și ing. CORNELIU PETRILĂ, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Sensibilitatea sistemelor

În calculul sensibilității unui sistem se pleacă de la modelul matematic al acestuia, exprimat prin ecuații vectoriale de stare de forma:

$$\dot{\bar{x}}(t) = \bar{f}(\bar{x}(t), \bar{u}(t), \bar{p}, t) \quad (1)$$

în care:

$\bar{x}(t)$ este vectorul de stare, cu „n" elemente;
$\bar{u}(t)$ — vectorul de comandă, cu „l" elemente;
$\bar{p}$ — vectorul parametrilor, cu „m" elemente;
$\bar{f}$ — vector-funcție, cu „n" elemente-funcții continue și satisfăcînd condiția lui Lipschitz;
t — timpul.

Dacă variațiile vectorului de comandă $\bar{u}(t)$ nu depind de t, elementele acestui vector se tratează ca parametri și se introduc în vectorul parametrilor $\bar{p}$. Ecuația de stare devine:

$$\dot{\bar{x}}(t) = \bar{f}(\bar{x}(t), \bar{p}, t) \quad (2)$$

cu condiția inițială

$$\bar{x}(t_0) = \bar{x}_0 \quad (3)$$

Elementele vectorului de stare $\bar{x}(t)$ sînt definite întotdeauna ca funcții de timp, t, ([4—7]); de asemenea, sensibilitatea calculată pentru sistemul descris de

modelul matematic (2) se referă întotdeauna la regimul tranzitoriu ([5, 8]).

În automatică se folosesc uzual modele cu parametri concentrați și interesează variația acestora în timp. Timpul apare astfel ca singura variabilă independentă în raport cu care se exprimă de altfel și sensibilitatea sistemelor respective.

Este însă evident posibil, dacă un sistem are o singură variabilă independentă, să atribuim acesteia fie semnificația fizică de timp, fie cea de coordonată spațială. Ca urmare a acestei generalizări a semnificației variabilei independente, teoria sensibilității sistemelor automate poate fi transpusă ca atare la orice sisteme cu o singură variabilă independentă, respectiv la sisteme staționare cu parametri distribuiți monodimensional sau la sisteme nestaționare cu parametri concentrați.

În cele ce urmează se aplică teoria sensibilității la un sistem (reactor chimic) în regim staționar cu parametri distribuiți axial, variabila independentă fiind astfel o coordonată spațială, z. Într-o cercetare ulterioară se va încerca și extinderea acestei teorii la cazul modelelor cu două variabile independente — timpul și o coordonată spațială sau două coordonate spațiale.

În cazul unui reactor chimic în regim staționar cu parametri distribuiți axial curgerea respectivă este implicit o curgere de tip piston și ca urmare vîrsta unei particule de fluid în reactor poate fi corelată simplu cu coordonata axială z.

Ecuația vectorială de stare (2) devine:

$$\dot{\bar{x}}(z) = \bar{f}\ (\bar{x}\ (z),\ \bar{p},\ z) \tag{4}$$

cu condiția inițială

$$\bar{x}\ (z_0) = \bar{x}_0 \tag{5}$$

1.1. *Sensibilitatea unui sistem la modificarea stării inițiale*

Matricea funcțiilor de sensibilitate a unui sistem în raport cu modificarea stării inițiale, notată $\bar{\Phi}(z,z_0)$ se calculează ca soluția ecuației diferențiale matriciale ([1, 5]):

$$\dot{\bar{\Phi}}\ (z,\ z_0) = \bar{F}_x\ (\bar{x}\ (z),\ \bar{p},\ z) \cdot \bar{\bar{\Phi}}\ (z,\ z_0) \tag{6}$$

a cărei condiție inițială este:

$$\bar{\bar{\Phi}}\ (z_0,\ z_0) = \bar{\bar{1}},\ \forall z_0 \tag{7}$$

Aici,

$\bar{\bar{F}}_x\ (\bar{x}\ (z),\ \bar{p},\ z)$ este matricea Jacobiană a funcției vectoriale $\bar{f}\ (\bar{x}\ (z),\ \bar{p},\ z)$ în raport cu elementele vectorului de stare $\bar{x}$.

O dată determinată matricea de sensibilitate $\bar{\bar{\Phi}}\ (z, z_0)$, abaterea $\delta\bar{x}(z)$ a vectorului de stare, pentru oricare z și pentru orice modificare (mică), $\delta\bar{x}\ (z_0)$, a stării inițiale, se calculează cu relația:

$$\delta\ \bar{x}\ (z) \cong \bar{\bar{\Phi}}\ (z,\ z_0) \cdot \delta\ \bar{x}\ (z_0) \tag{8}$$

Pentru determinarea matricei de sensibilitate $\bar{\Phi}(z,z_0)$ se integrează succesiv ecuațiile (4) și (6) cu condițiile inițiale (5) și respectiv (7) ([1]).

1.2. *Sensibilitatea parametrică*

Sensibilitatea unui sistem descris de modelul (4) la modificări ale parametrilor, este studiată pe baza matricii de sensibilitate parametrică $\bar{\sigma}\ (z)$, ale cărei elemente sînt definite astfel:

$$\sigma_{i,j}\ (z) = \frac{\partial x_i}{\partial p_j}, \quad \begin{matrix} i = 1,2, \ldots, n \\ j = 1,2, \ldots, m \end{matrix} \tag{9}$$

Matricea de sensibilitate parametrică $(z)\ \bar{\sigma}$ este determinată ca soluția ecuației diferențiale matriceale de sensibilitate ([2, 5, 8])

$$\dot{\bar{\sigma}}\ (z) = \bar{\bar{F}}_x\ (\bar{x}\ (z),\ \bar{p},\ z) \cdot \bar{\sigma}\ (z) + \bar{\bar{F}}_p\ (\bar{x},\ (z),\ \bar{p},\ z) \tag{10}$$

a cărei condiție inițială este:

$$\bar{\sigma}\ (z_0) = \bar{\bar{0}} \tag{11}$$

În ecuația (10) termenul $\bar{\bar{F}}p\,(\bar{x}\,(z),\bar{p},z)$ este matricea Jacobiană a funcției vectoriale $\bar{f}\ (\bar{x}\,(z),\bar{p},z)$ în raport cu elementele vectorului parametrilor, $\bar{p}$.

La elaborarea ecuației de sensibilitate parametrică (10), elementele vectorului modificărilor parametrilor, $\delta\bar{p}$, care provoacă abaterea $\delta\bar{x}$ a stării de la valoarea nominală, au fost considerate mici și independente de z.

Abaterea stării, $\delta\bar{x}(z)$, pentru oricare z și pentru toate valorile $\delta\bar{p}$ din domeniul de variație a parametrilor se calculează, utilizînd matricea de sensibilitate $\bar{\sigma}\ (z)$, cu relația:

$$\delta\ \bar{x}\ (z) \cong \bar{\sigma}\ (z) \cdot \delta\bar{p} \tag{12}$$

Calculul matricei de sensibilitate $\bar{\sigma}\ (z)$ implică integrarea succesivă a ecuațiilor modelului matematic și a ecuației de sensibilitate.

2. Modelul matematic al reactorului catalitic pentru hidrogenarea benzenului

Hidrogenarea benzenului în vederea obținerii ciclohexanului, intermediar în sinteza caprolactamei, se realizează printr-un proces catalitic solid—gaz într-un reactor tip schimbător de căldură multitubular. Catalizatorul, pe bază de nichel pe suport de Al_2O_3 sau Cr_2O_3, pastilat sub formă de mici cilindri, este depus în interiorul țevilor; printre țevi circulă mediul de răcire — apă la temperatura de fierbere.

Procesul de hidrogenare a benzenului se desfășoară conform reacției:

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12} \tag{13}$$

La elaborarea modelului matematic au fost luate în considerare următoarele ipoteze simplificatoare:

— reactorul funcționează în regim staționar;

— curgerea este de tip piston;

— ansamblul bifazic al stratului catalitic se manifestă ca un mediu continuu, cvasiomogen;

— se neglijează atît dispersia axială a componenților cît și difuzivitatea radială efectivă.

Modelul matematic monodimensional al reactorului catalitic pentru hidrogenarea benzenului la ciclo-

hexan este reprezentat de următorul sistem de ecuații ([3]):

$$\frac{dx_A}{dz} = \frac{0{,}785\ k\ y_1 d^2}{F_A/N} \qquad (14)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{G\ C_{p_a}} \left[k\ y_1 (-\Delta_R H) - \frac{4K}{d} (T - T_a) \right]$$

cu condițiile inițiale:

$$x_A(0) = x_{A0} \qquad (15)$$

$$T(0) = T_0$$

în care, dependența constantei de viteză k de temperatură a fost considerată de forma:

$$k = 10^3 \exp\left(e' + \frac{e''}{T}\right) \qquad (16)$$

Pentru celelalte mărimi din ecuațiile (14) au fost elaborate următoarele relații de calcul ([3]):

$$y_1 = \frac{1 - x_A}{1 + 1{,}11b - 3x_A}$$

$$y_2 = \frac{b - 3x_A}{1 + 1{,}11b - 3x_A}$$

$$y_3 = \frac{x_A}{1 + 1{,}11b - 3x_A}$$

$$y_4 = \frac{0{,}11b}{1 + 1{,}11b - 3x_A}$$

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\Delta_R H = a_5 + b_5 T + c_5 T^2 + d_5 T^3 + e_5 T^4 \qquad (17)$$

$$C_{p_a} = \frac{\sum_1^4 y_i c_{p_i}}{\sum_1^4 y_i M_i}, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\mu_a = \frac{\sum_1^4 y_i M_i}{\sum_1^4 \frac{y_i M_i}{\mu_i}}, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$G = \frac{99{,}427 + 6{,}4841 \cdot b}{d^2} (F_A/N)$$

$$K = \frac{9{,}30112\ \lambda_r\ \alpha_w}{8\ \lambda_r + d\alpha_w}$$

$$\lambda_r = \lambda_r^0 + \frac{d_p G\ 10^{-2}}{4 + 184\ (d_p/d)^2} \frac{1}{\mu_a}$$

$$\alpha_w = \frac{8{,}4\ \lambda_r^0}{d^{1{,}33}} + 0{,}001152\ \frac{dG}{\mu_a}$$

Verificarea modelului matematic (14) a fost făcută cu datele numerice din tabelul 1; confruntarea cu rezultatele experimentale au probat validitatea acestuia ([3]).

Tabelul 1

VALORI NUMERICE UTILIZATE

Mărimea	Unitatea de măsură	Valoarea
e'	—	$-10{,}2209$
e''	grad^{-1}	209,351
F_A	kmol/s	$6{,}88 \times 10^{-5}$
N	—	7
b	—	4,15
d	m	0,03
a_1	J/kmol·grad	$-36{,}2046 \times 10^3$
b_1	J/kmol	484,681
c_1	J·grad/kmol	$-31{,}5587 \times 10^{-2}$
d_1	J·grad^2/kmol	$77{,}5992 \times 10^{-6}$
a_2	J/kmol·grad	$28{,}7962 \times 10^3$
b_2	J/kmol	$27{,}6243 \times 10^{-2}$
c_2	J·grad/kmol	$11{,}6357 \times 10^{-4}$
d_2	J·grad^2/kmol	0
a_3	J/kmol·grad	$-48{,}2588 \times 10^3$
b_3	J/kmol	584,505
c_3	J·grad/kmol	$-21{,}7730 \times 10^{-2}$
d_3	J·grad^2/kmol	0
a_4	J/kmol·grad	$26{,}3687 \times 10^3$
b_4	J/kmol	7,61342
c_4	J·grad/kmol	$-14{,}4400 \times 10^{-4}$
d_4	J·grad^2/kmol	0
a_5	J/kmol	$-18{,}1875 \times 10^7$
b_5	J·grad/kmol	$-98{,}4430 \times 10^3$
c_5	J·grad^2/kmol	49,4977
d_5	J·grad^3/kmol	$31{,}4512 \times 10^{-3}$
e_5	J·grad^4/kmol	$-19{,}3998 \times 10^{-6}$
M_1	kg/kmol	78,05
M_2	kg/kmol	2
M_3	kg/kmol	84,09
M_4	kg/kmol	28,02
d_p	m	0,005
T_a	K	406,06
T_0	K	393,16
x_{A0}	—	0
z_0	m	0
μ_1	kg/m·s	$110{,}7 \times 10^{-7}$
μ_2	kg/m·s	$113{,}9 \times 10^{-7}$
μ_3	kg/m·s	$100{,}76 \times 10^{-7}$
μ_4	kg/m·s	$191{,}6 \times 10^{-7}$
χ_r	kcal/m·h·grad	0,311

Elementele vectorului de stare și ale vectorului parametrilor au fost alese astfel:

— variabile de stare: conversia benzenului la ciclohexan, x_A, și temperatura masei de reacție, T:

$$\bar{x}(z) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_A \\ T \end{bmatrix} \qquad (18)$$

— ca parametri au fost luate în considerare caracteristici constructive (diametrul țevilor, d), mărimi caracteristice de exploatare (raportul molar, b, hidrogen/benzen în amestecul de alimentare a reactorului, încărcarea pe o țeavă a reactorului, exprimată prin raportul F_A/N, temperatura mediului de răcire din spațiul intratubular, T_a) precum și mărimi complexe care încorporează atît elemente constructive și de material, cît și elemente de exploatare (coeficientul total de transfer de căldură, K, a cărui determinare

Fig. 1

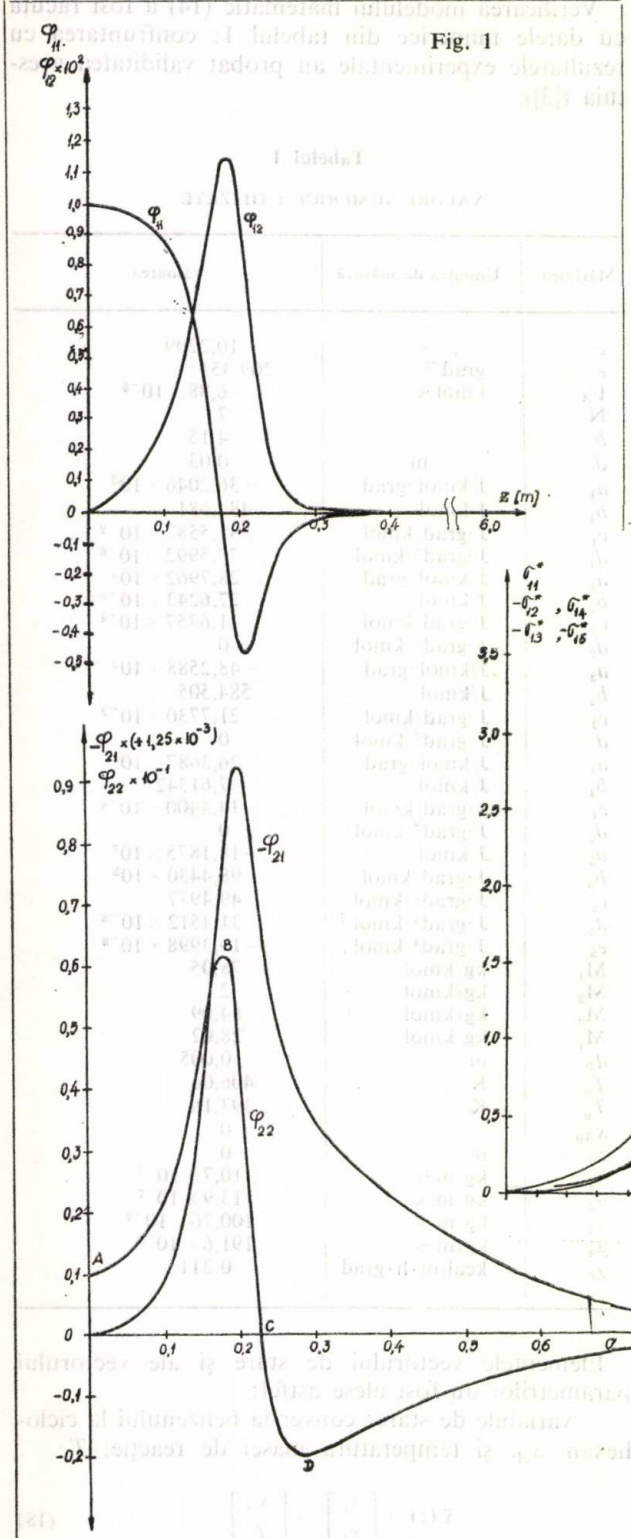


Fig. 2

pe baza unor relații semiempirice este grevată de unele incertitudini și inexactități):

$$\bar{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d \\ b \\ F_A/N \\ T_a \\ K \end{bmatrix} \qquad (19)$$

Vectorul parametrilor a fost astfel ales încît determinarea sensibilității parametrice să fie utilă în studiul proiectării și al exploatării reactorului.

Introducînd notațiile (18) și (19) în relațiile (14), (16) și (17) se obține modelul matematic în forma generală (4). Condiția inițială care însoțește acest model este:

$$\bar{x}\ (0) = \begin{bmatrix} x_{1_0} \\ x_{2_0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{A0} \\ T_0 \end{bmatrix} \qquad (20)$$

3. Sensibilitatea reactorului catalitic pentru hidrogenarea benzenului

3.1. *Sensibilitatea în raport cu starea inițială*

Prin integrarea succesivă a ecuațiilor modelului matematic (14) pus sub forma (4), cu condițiile inițiale (20) și ale ecuației matriceale de sensibilitate (6),

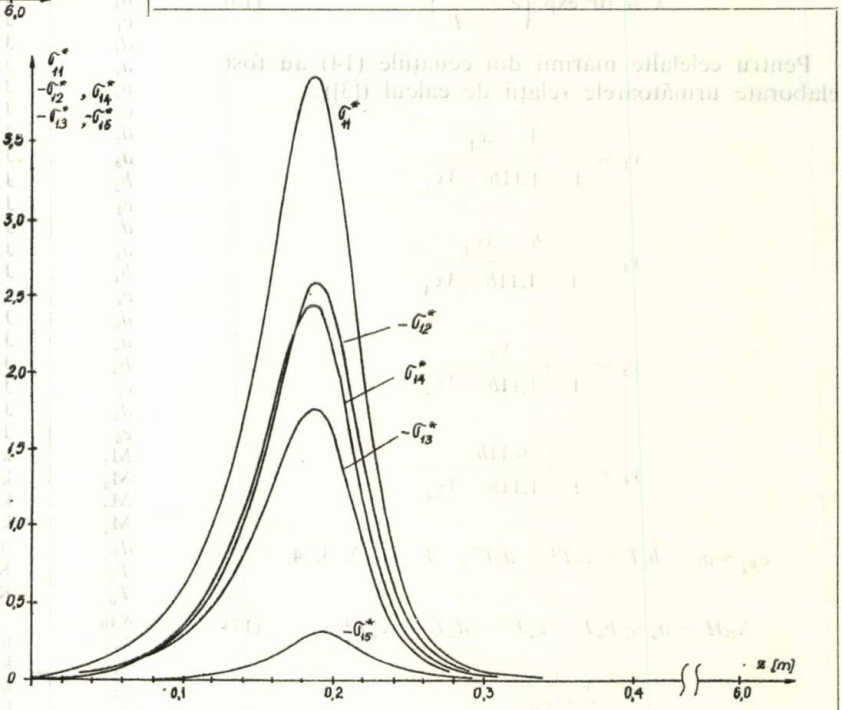


Fig. 3

cu condiția inițială (7), au fost obținute funcțiile de sensibilitate, componente ale matricei $\bar{\bar{\Phi}}\ (z,z_0)$ redate sub forma graficelor din figurile 1 și 2.

Integrarea a fost efectuată pe calculator FELIX M-18, utilizîndu-se metoda Runge-Kutta de ordinul IV. Datele numerice introduse sînt cele din tabelul 1.

3.2. *Sensibilitatea parametrică*

Funcțiile de sensibilitate parametrică — elemente ale matricei $\bar{\bar{\sigma}}\ (z)$, au fost obținute prin integrarea succesivă a ecuațiilor modelului matematic (14), pus sub forma (4), cu condițiile inițiale (20) și ale ecuației matriciale de sensibilitate (10), cu condiția inițială (11). Metoda de integrare folosită a fost metoda numerică Runge-Kutta de ordinul IV, programată pe calculator FELIX M-18.

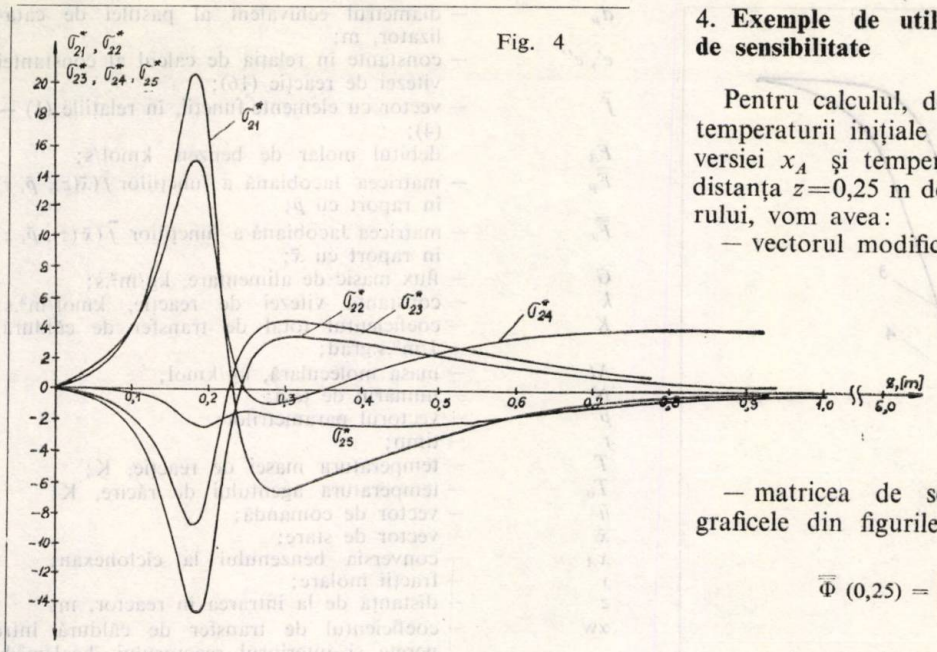


Fig. 4

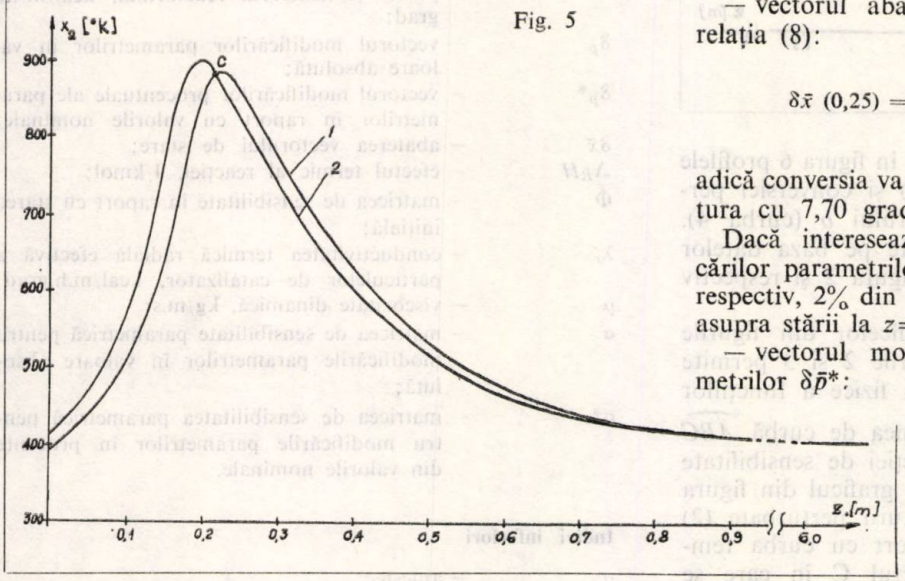


Fig. 5

Pentru a putea compara influențele diverșilor parametri, p_j, asupra aceleiași mărimi de stare, x_i, s-au calculat pentru fiecare punct z, valorile unor funcții de sensibilitate σ^*_{ij}:

$$\sigma^*_{ij} = \sigma_{ij} p_{jn}\ 10^{-2}\,, \quad \begin{matrix} i = 1, 2 \\ j = 1, 2, 3, 4, 5 \end{matrix} \tag{21}$$

unde p_{jn} este valoarea nominală a parametrului p_j (vezi tabelul 1).

Funcțiile de sensibilitate σ^*_{ij} exprimă astfel abaterea variabilei de stare x_i cauzată de modificarea parametrului p_j cu 1% din valoarea sa nominală.

Graficele funcțiilor de sensibilitate σ^*_{ij}, $i = 1, 2$, $j = 1, 2, 3, 4, 5$, sînt date în figurile 3 și 4.

Notînd cu $\delta\bar{p}^*$ vectorul modificărilor procentuale ale parametrilor, cu elementele

$$\delta\bar{p}^*_j = \frac{\delta p_j}{p_{j_n}} 100\%\,, \; j = 1, 2, \ldots, 5 \tag{22}$$

relația de calcul pentru $\delta\bar{x}(z)$, devine:

$$\delta\bar{x}(z) = \bar{\bar{\sigma}}^*(z) \cdot \delta\bar{p}^* \tag{23}$$

4. Exemple de utilizare a matricelor funcțiilor de sensibilitate

Pentru calculul, de exemplu, a influenței creșterii temperaturii inițiale T_0 cu $\delta T_0 = 5$ grade asupra conversiei x_A și temperaturii T a masei de reacție la distanța $z = 0{,}25$ m de la capătul de intrare al reactorului, vom avea:

— vectorul modificării stării inițiale:

$$\delta\bar{x}_0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 5 \end{bmatrix}$$

— matricea de sensibilitate $\bar{\bar{\Phi}}$ (0,25), citită pe graficele din figurile 1 și 2, pentru cota $z = 0{,}25$:

$$\bar{\bar{\Phi}}\,(0{,}25) = \begin{bmatrix} -0{,}131 & 0{,}00114 \\ -400{,}4 & -1{,}54 \end{bmatrix}$$

— vectorul abaterii stării $\delta\bar{x}$ (0,25), calculat cu relația (8):

$$\delta\bar{x}\,(0{,}25) = \bar{\bar{\Phi}}\,(0{,}25)\ \delta\bar{x}_0 = \begin{bmatrix} 0{,}00570 \\ -7{,}70 \end{bmatrix}$$

adică conversia va fi cu 0,570% mai mare, iar temperatura cu 7,70 grade mai scăzută.

Dacă interesează influența conjugată a modificărilor parametrilor b, F_A/N și T_a cu 3%, −5% și respectiv, 2% din valorile nominale corespunzătoare, asupra stării la $z = 0{,}25$ m, vom avea:

— vectorul modificărilor procentuale ale parametrilor $\delta\bar{p}^*$:

$$\delta\bar{p}^* = \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \\ -5 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

— matricea de sensibilitate $\bar{\bar{\sigma}}^*$ (0,25) ale cărei elemente au valorile citite pe graficele din figurile 3 și 4:

$$\sigma^*(0{,}25) =$$

$$= \begin{bmatrix} 0{,}00529 & -0{,}00399 & -0{,}00228 & 0{,}00298 & -0{,}00060 \\ -4{,}37 & 1{,}23 & 3{,}18 & -0{,}297 & -1{,}58 \end{bmatrix}$$

— vectorul abaterilor $\delta\bar{x}$ (0,25), calculat cu relația (23):

$$\delta\bar{x}\,(0{,}25) = \begin{bmatrix} 0{,}00539 \\ -12{,}80 \end{bmatrix}$$

adică conversia este cu 0,539% mai mare, iar temperatura cu 12,8 grade mai scăzută.

Utilizînd funcțiile de sensibilitate date grafic în figurile 1—4 se pot trasa curbele de variație ale variabilelor de stare perturbate de modificări ale stării inițiale sau ale parametrilor. Ca exemplu, în figura 5 se dau profilele temperaturii neperturbate (curba 1) și temperaturii perturbate de modificarea

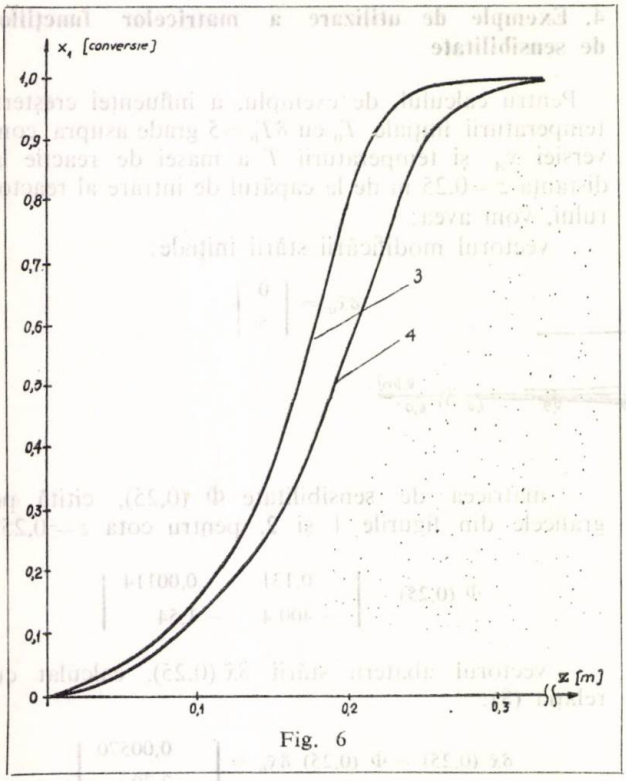


Fig. 6

temperaturii inițiale (curba 2), iar în figura 6 profilele conversiei neperturbate (curba 3) și conversiei perturbate de modificarea parametrului b (curba 4). Curbele 2 și 4 au fost construite pe baza datelor luate de pe graficele $\varphi_{22}(z)$ din figura 2 și respectiv $\sigma^*_{12}(z)$ din figura 3.

Interpretarea simultană a graficelor din figurile 5 și 6 cu cele amintite din figurile 2 și 3 permite înțelegerea ușoară a semnificației fizice a funcțiilor de sensibilitate. Astfel, în porțiunea de curbă $\widehat{ABC}$ (fig. 2), valorile pozitive ale funcției de sensibilitate $\varphi_{22}(z)$ au drept corespondență pe graficul din figura 5 o deplasare a curbei temperaturii perturbate (2) către intrarea în reactor în raport cu curba temperaturii neperturbate (1). Punctul C în care se schimbă semnul funcției de sensibilitate (fig. 2) corespunde intersecției curbelor (1) și (2) (fig. 5). După acest punct, valorile negative ale sensibilității $\varphi_{22}(z)$ indică temperaturi perturbate inferioare celor neperturbate.

În ceea ce privește legătura dintre curba $\sigma^*_{12}(z)$ (fig. 3) și curbele 3 și 4 (fig. 6), valorile negative ale sensibilității indică deplasarea curbei perturbate (4) către ieșirea reactorului, valorile acestei conversii rămînînd inferioare valorilor conversiei neperturbate (curba 3).

Notații

a_i, b_i, c_i, d_i, e_i — constante în relațiile de calcul ale căldurilor specifice ale speciilor chimice ($i = 1, 2, 3, 4$) și a efectului termic al reacției ($i = 5$);
b — raportul molar hidrogen/benzen în amestecul de alimentare;
c_{pi} — căldura specifică, a componenților J/kmol·grad;
c_{pa} — căldura specifică a amestecului J/kg·grad:
d — diametrul interior al țevilor reactorului, m;
d_p — diametrul echivalent al pastilei de catalizator, m;
e', e'' — constante în relația de calcul al constantei vitezei de reacție (16);
$\bar{f}$ — vector cu elemente-funcții, în relațiile (1) — (4);
F_A — debitul molar de benzen, kmol/s;
$\bar{\bar{F}}_p$ — matricea Jacobiană a funcțiilor $\bar{f}(\bar{x}(z), \bar{p}, z)$ în raport cu $\bar{p}$;
$\bar{\bar{F}}_x$ — matricea Jacobiană a funcțiilor $\bar{f}(\bar{x}(z), \bar{p}, z)$ în raport cu $\bar{x}$;
G — flux masic de alimentare, kg/m².s;
k — constanta vitezei de reacție, kmol/m³.s;
K — coeficientul total de transfer de căldură, J/m².s.grad;
M — masa moleculară, kg/kmol;
N — numărul de țevi;
$\bar{p}$ — vectorul parametrilor;
t — timp;
T — temperatura masei de reacție, K;
T_a — temperatura agentului de răcire, K;
$\bar{u}$ — vector de comandă;
$\bar{x}$ — vector de stare;
x_A — conversia benzenului la ciclohexan;
y — fracții molare;
z — distanța de la intrarea în reactor, m;
α_W — coeficientul de transfer de căldură între perete și interiorul reactorului, kcal/m².h.grad;
$\delta_{\bar{p}}$ — vectorul modificărilor parametrilor în valoare absolută;
$\delta_{\bar{p}}{}^*$ — vectorul modificărilor procentuale ale parametrilor în raport cu valorile nominale;
$\delta\bar{x}$ — abaterea vectorului de stare;
$\Delta_R H$ — efectul termic al reacției, J/kmol;
$\bar{\bar{\Phi}}$ — matricea de sensibilitate în raport cu starea inițială;
λ_r — conductivitatea termică radială efectivă a particulelor de catalizator, kcal/m.h.grad;
μ — viscozitate dinamică, kg/m.s;
$\bar{\bar{\sigma}}$ — matricea de sensibilitate parametrică pentru modificările parametrilor în valoare absolută;
$\bar{\bar{\sigma}}^*$ — matricea de sensibilitatea parametrică pentru modificările parametrilor în procente din valorile nominale.

Indici inferiori

a — amestec;
i — specia chimică (în modelul matematic): $i = 1, 2, 3, 4$; *1* — benzen; *2* — hidrogen; *3* — ciclohexan; *4* — azot;
o — inițial.

Bibliografie

1. CURIEVICI, I., UNGUREANU, ST., PETRILĂ, C., Bul. Inst. Politehnic din Iași, XXVIII (XXXII) Fasc. 1–2, 1982.
2. UNGUREANU, ST., PETRILĂ, C., Rev. Chim., 32, nr. 11, 1981, p. 1088.
3. CURIEVICI, I., MATACHE, S., NICU, V., UNGUREANU, ST., PETRILĂ, C., IONESCU E., Mathematical Modeling of a Catalytic Reactor for Benzene Hydrogenation, Bul. Inst. Politehnic din Iași, 1982, (sub tipar).
4. DE RUSSO, P. M., ROY R. J., CLOSE C. M., State Variables for Engineers, John Wiley & Sons, Inc, N. Y., London, Sydney, 1966, p. 325.
5. BOUDAREL, R., DELMAS, J., GUICHET, P., Commande optimale des processus, I, Dunod, Paris, 1967, p. 13—17, 130.
6. PENESCU, C., IONESCU, VL., ROSINGER, EL. Procese optimale, Ed. Academiei R.S.R., București, 1970, p. 18—20.
7. KIRK, D. E., Optimal Control Theory, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1970, p. 16—17.
8. TOMOVIČ, R., VUKOBRATOVIČ, M., Obščaja teorija čuvstvitel'nosti, Sovetskoe radio, Moskva, 1972

Intrat în redacție: 12.IX.1981

RADU VLĂDUȚESCU

Aspecte economice privind proiectarea și funcționarea instalațiilor de demineralizare a apei

C.Z. 663.63

În domeniul mai puțin abordat pînă acum al eficienței economice a instalațiilor de tratare (în particular, de demineralizare) a apei, articolul detaliază componentele cheltuielilor și ale costului de producție, explicînd factorii care le influențează, pentru o gamă extrem de largă de instalații — acoperind, practic, toate situațiile care pot să apară la scară industrială (diferind între ele atît cantitativ și calitativ). La baza lucrării au stat calcule de alegere și dimensionare optimă pentru 500 cazuri concrete de instalații de demineralizare a apei.

The paper discusses the economic efficiency of water demineralization plants, and presents in detail the components of the expenses and production cost. It explains the factors influencing them, for an extremely wide range of plants covering, practically, all the situations which may occur at an industrial scale. The paper is based on selection and optimal size calculations for 500 specific cases of water demineralization plants.

В менее изученной до сих по области экономической эффективности установок очистки воды (в частности, деминерализации) статья детализирует компоненты расходов и стоймости продукции. Обясняются факторы которые влияют на эти расходы в случае очень широкого диапазона установок, покрывающего практически все ситуации, встречающиеся в промышленном масштабе (отличающиеся как с количественной, так и с качественной точки зрения). В основе работы лежали расчеты по выбору и определению оптимальных размеров для 500 конкретных установок деминерализации воды.

Într-un articol publicat anterior [1] s-au prezentat componentele cheltuielilor anuale de producție la o instalație de tratare a apei: cheltuieli cu materiile prime, materiale și energie (compuse, la rîndul lor, din: cheltuieli cu apa brută, cheltuieli cu reactivii chimici de bază, cheltuieli cu înlocuiri de mase ionice, cheltuieli energetice directe); cheltuieli cu amortizarea mijloacelor fixe directe; cheltuieli cu retribuțiile directe; cheltuieli comune ale secției; cheltuieli generale ale întreprinderii (cota-parte aferentă secției de tratare a apei).

În continuare se va extinde analiza economică amintită, urmărindu-se o generalizare a cazurilor prezentate. Deși se tratează numai procesul de demineralizare, analiza care urmează va acoperi în schimb o gamă extrem de largă de debite nete livrate și, respectiv, de analize ale apei brute, cuprinzînd — practic — orice situație care poate să apară într-o unitate sau într-o zonă industrială. Astfel, gama de debite nete este cuprinsă între 5 și 1500 m^3/h, iar în ceea ce privește analiza apei s-au luat în calcul salinități totale între 3 și 12 mval/l și alcalinități între 1 și 7 mval/l.

Pentru situații extreme, în care salinitatea totală depășește 12 mval/l, se recurge la recircularea unei părți a apei tratate, cu reducerea sarcinii ionice în dauna încărcării hidraulice, astfel că salinitatea de calcul se încadrează în intervalul analizat.

Cazurile în care alcalinitatea *m* depășește 7 mval/l nu se iau în considerație, pentru că — în asemenea situații — soluția optimă constă într-o pretratare (coagulare și decarbonatare), urmată de demineralizarea propriu-zisă, ceea ce aduce alcalinitatea apei la intrarea în schimbătorii de ioni la un nivel care se încadrează în intervalul analizat.

La intrarea în instalația de demineralizare, apa (pretratată sau nu) este considerată a fi limpede (suspensii sub 5 mg/l).

În funcție de salinitatea totală și de alcalinitatea *m*, s-au efectuat calcule de alegere a schemelor optime și de dimensionare tehnologică optimă a liniilor de demineralizare, avîndu-se în vedere criterii tehnico-

Ing. RADU VLĂDUȚESCU, Institutul de cercetări și proiectări pentru epurarea apelor reziduale — București.

Tabelul 1

Q_{net}, m³/h	280—500		500—1000			1000—1500		
$-m$, mval/l	$\leqslant 7$	> 7	$\leqslant 5$	5—8*)	$\geqslant 8$	$\leqslant 4$	4—7*)	$\geqslant 7$
n_L	6	8	8—10	8—14	12—20	12—16	14—18	18—28

* Exclusiv valorile-limită ale intervalului respectiv.

economice [2]. S-au utilizat, de la caz la caz, 5 tipuri de etaje cationice, combinate cu 8 tipuri de etaje anionice, astfel că numărul total de scheme introduse în calcul a fost de 80 (incluzînd şi degazorul de CO_2).

În intervalele menţionate pentru debit şi analiza apei brute, s-au efectuat calcule pentru 500 de cazuri: 25 de trepte de salinitate totală şi alcalinitate m ($ST = 3—12$ mval/l şi $m/ST = 10—80\%$), respectiv 20 de trepte de debite ($Q_{net} = 5—1500$ m³/h).

Pentru determinarea exactă a liniilor de demineralizare şi, implicit, a echipamentelor şi a gospodăriilor-anexe s-au utilizat relaţii matematice care să permită efectuarea unui număr foarte mare de calcule pentru cele 500 de variante; astfel, de exemplu, s-au exprimat: consumul de apă pentru servicii proprii în funcţie de suprafaţa filtrantă şi de volumul de răşină; consumul de regenerant în funcţie de nivelul de regenerare recomandat, de capacitatea volumică utilă, de cantitatea de răşină şi de numărul de linii tehnologice; valoarea investiţiei în conducte şi armături în funcţie de greutatea şi de valoarea utilajelor tehnologice; valoarea cheltuielilor generale ale întreprinderii (cota secţiei) în funcţie de producţia anuală de apă tratată etc.

După stabilirea elementelor de bază pentru fiecare din cele 500 de cazuri (număr de linii şi debit unitar, cantităţi de mase ionice, secţiuni de filtrare, consumuri proprii tehnologice, număr, caracteristici şi dimensiuni de echipamente, condiţii de regenerare şi consumuri de reactivi etc.), s-a procedat la determinarea cheltuielilor anuale de producţie pe componente şi la calcularea ponderii relative a acestor componente, precum şi la calcularea costurilor de producţie.

În urma analizării datelor sistematizate s-au formulat observaţiile care urmează.

Toate calculele au fost efectuate pentru o durată a ciclului de epuizare de 24 ore. Durata regenerării şi a perioadei în care linia este în aşteptare (rezervă funcţională) este de 8 ore, astfel încît coeficientul de utilizare a liniilor are valoarea:

$$k_\tau = \frac{\tau_E}{\tau_E + \tau_{R+A}} = \frac{24}{32} = 0{,}75. \qquad (1)$$

Instalaţia are n_L linii tehnologice, fiecare funcţionînd cîte 24 ore din 32, ceea ce echivalează cu funcţionarea continuă timp de 32 ore a 0,75 n_L linii cu debitul nominal Q_L sau a tuturor liniilor (n_L) cu debitul redus 0,75 Q_L.

1. *Adoptarea numărului de linii.* Pînă la $Q_{net} = 50$ m³/h este suficientă — indiferent de salinitatea apei brute — o instalaţie compusă din 2 linii avînd fiecare debitul:

$$Q_L = \frac{Q_{net}}{1{,}5} + \frac{C_{SP}^L}{24}. \qquad (2)$$

Pentru $Q_{net} = 60—140$ m³/h este necesar un număr de 3 linii. Între 150 şi 250 m³/h se recomandă o grupă completă de 4 linii. Începînd de la capacitatea de circa* 280 m³/h debit net, adoptarea numărului de linii depinde şi de analiza apei brute, respectiv de valorile relative ale componentelor balanţei ionice (alcalinitate, duritate, Na^+ etc.).

În acest sens, pentru intervalul de debite 280—1500 m³/h se prezintă în tabelul 1 valorile optime pentru numărul de linii, în funcţie de debitul net şi de valoarea absolută a aciditătii „$-m$".

Limitele luate în calcul pentru valorile absolute ale aciditătii sînt 1 şi, respectiv, 10 mval/l. Limitele intervalelor pentru Q_{net} trebuie înţelese ca „peste ... pînă la ... inclusiv".

2. *Consumurile pentru servicii proprii.* Valoarea lor relativă (care determină direct cheltuielile cu apa brută şi cu masele ionice, precum şi, implicit, cheltuielile cu reactivii de bază pentru regenerare, cele energetice şi, în oarecare măsură, cele cu amortizarea investiţiei) nu depinde de debitul liniei, în schimb este determinată de compoziţia apei brute şi de schema tehnologică adoptată. Astfel, ea creşte proporţional cu salinitatea totală, iar pentru o valoare dată a acesteia din urmă, creşte sensibil la scăderea ponderii alcalinităţii. În tabelul 2 se dau cîteva exemple.

Tabelul 2

ST, mval/l	3	5	7	10				12
m, mval/l	1—3	1—4	1—6	7	5	3	1	1—10
C_{SP}^T, %	9—12	13—19	13—25	20	23	28	34	24—40

3. *Cheltuielile cu apa brută.* Valoarea absolută a acestora este direct proporţională cu debitul net, cu durata de funcţionare anuală a instalaţiei şi cu consumul pentru servicii proprii, deci este în funcţie de cantitatea şi calitatea apei de tratat. În condiţiile în care apa care intră în instalaţie a fost în prealabil pretratată la terţi, desigur că valoarea cheltuielilor cu apa brută depinde şi de preţul de vînzare al apei pretratate.

Ponderea cheltuielilor cu apa brută în cadrul cheltuielilor totale de producţie (pondere notată x_{AB}) variază între 2 şi 15%, în funcţie de debitul net (fig. 1), de salinitatea totală şi de alcalinitatea m. La o anumită valoare a salinităţii totale, x_{AB} variază invers proporţional cu salinitatea. Aceasta se explică prin creşterea sensibilă a ponderii cheltuielilor cu reactivii

* Limita minimă variază între 260 şi 300 m³/h, după analiza apei.

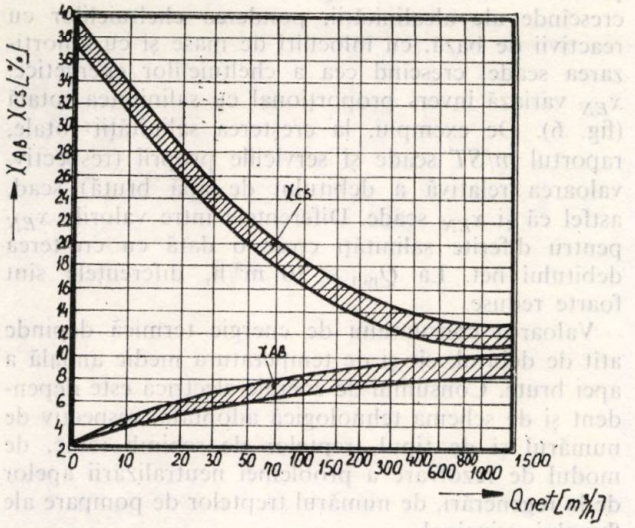


Fig. 1. Variaţia ponderii cheltuielilor cu apă brută şi comune ale secţiei în funcţie de debitul net pentru ST = 10 mval/l. Zona haşurată corespunde intervalului de alcalinitate m = 1—7 mval/l

de bază, cu înlocuiri de mase şi cu amortizarea, la creşterea salinităţii totale. Dimpotrivă, la creşterea alcalinităţii, ponderea acestor trei componente scade sensibil. În aceste condiţii, ponderea cheltuielilor cu apa brută variază în sensul menţionat.

La valori mici ale debitului net, diferenţele între valorile x_{AB} pentru diferite salinităţi sînt reduse, ele crescînd pe măsura creşterii valorii debitului net (fig.2).

4. *Cheltuielile cu reactivii chimici de bază.* Consumul de regenerant este dependent direct de debitul net şi de salinitatea totală, x_{RB} variind între 4 şi 40%. Începînd de la 60 m³/h şi 6 mval/l (spre debite şi salinităţi mai mari), cheltuielile cu reactivii de bază reprezintă cea mai importantă componentă a cheltuielilor totale de producţie, ajungînd să atingă (la ST = 12 mval/l şi m = 1 mval/l, pentru Q_{net} > > 800 m³/h) ponderea de 40%.

Cîteva exemple sînt date în tabelul 3.

Diferenţele între valorile x_{RB} pentru diferite valori ale salinităţii totale cresc pe măsura creşterii debitului net (fig. 3). Valoarea absolută a cheltuielilor cu reac-

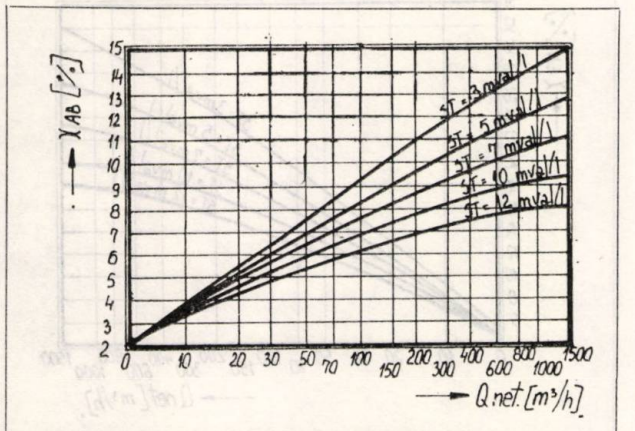


Fig. 2. Variaţia ponderii cheltuielilor cu apa brută în funcţie de debitul net şi de salinitatea totală pentru m = 2,5 mval/l

Tabelul 3

Q_{net}, m³/h	5—100		100—600		600—1500	
ST, mval/l	⩽ 6	> 6	⩽ 8	> 8	⩽ 8	> 8
x_{RB}, %	4—20	7—29	12—28	24—36	18—30	30—40

tivii de bază depinde în mare măsură şi de schema tehnologică adoptată: regenerarea în contracurent sau înserierea unei trepte slabe cu una puternică aduce însemnate economii de regenerant şi, deci, scăderea cheltuielilor aferente.

Pentru a anumită valoare a salinităţii totale, x_{RB} variază invers proporţional cu alcalinitatea, aceasta fiind o consecinţă a faptului că ponderea eliminării acidităţii trece, pe măsura creşterii alcalinităţii, de la schimbătorii anionici la degazorul de CO_2 (fig. 4).

5. *Cheltuielile cu înlocuiri de mase.* Acestea variază asemănător cu cheltuielile cu reactivii de bază, schimbătorul de ioni şi regenerantul fiind în strînsă legătură, condiţionată atît de cantitatea, cît şi de calitatea apei

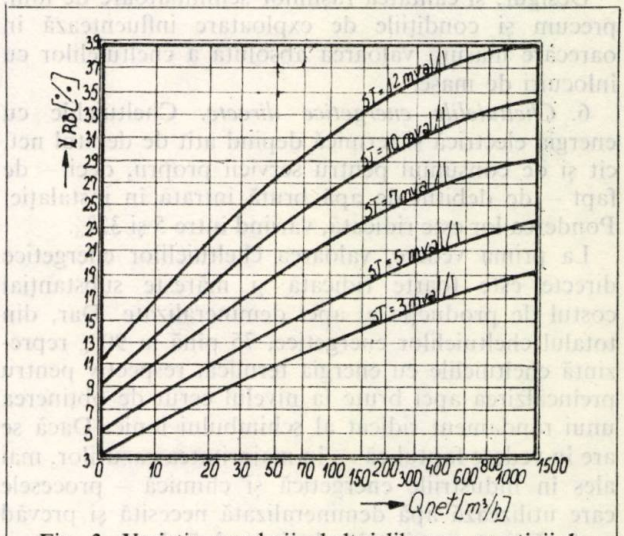


Fig. 3. Variaţia ponderii cheltuielilor cu reactivii de bază în funcţie de debitul net şi de salinitatea totală (m = 2,5 mval/l)

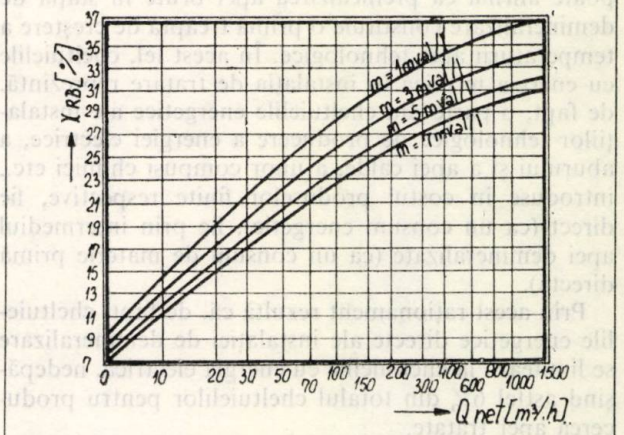


Fig. 4. Variaţia ponderii cheltuielilor cu reactivii de bază în funcţie de debitul net şi de alcalinitate pentru ST = 10 mval/l

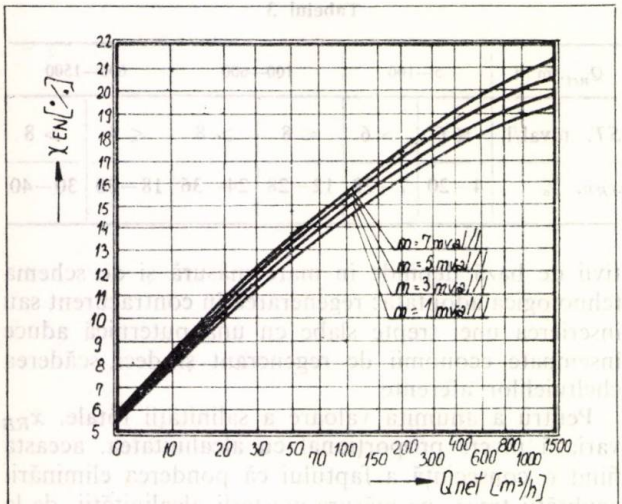


Fig. 5. Variația ponderii cheltuielilor energetice directe cu debitul net, în funcție de alcalinitate, pentru ST = 10mval/l

brute. Ponderea lor în cadrul cheltuielilor totale de producție (x_{IM}) variază în intervalul 0,3—4%.

Desigur, și calitatea rășinilor schimbătoare de ioni, precum și condițiile de exploatare influențează în oarecare măsură valoarea absolută a cheltuielilor cu înlocuiri de mase.

6. *Cheltuielile energetice directe.* Cheltuielile cu energia electrică și termică depind atît de debitul net, cît și de consumul pentru servicii proprii, deci — de fapt — de debitul de apă brută intrată în instalație. Ponderea lor este ridicată, variind între 5 și 32%.

La prima vedere, valoarea cheltuielilor energetice directe este foarte ridicată și mărește substanțial costul de producție al apei demineralizate. Dar, din totalul cheltuielilor energetice, 75 pînă la 90% reprezintă cheltuielile cu energia termică, respectiv pentru preîncălzirea apei brute la nivelul cerut de obținerea unui randament ridicat al schimbului ionic. Dacă se are în vedere faptul că — în majoritatea cazurilor, mai ales în industriile energetică și chimică — procesele care utilizează apă demineralizată necesită și prevăd preîncălzirea apei tehnologice pînă la un anumit nivel termic (mult superior temperaturii de 30—35°C, care se realizează în instalațiile de tratare), atunci se poate afirma că preîncălzirea apei brute în stația de demineralizare constituie o primă treaptă de creștere a temperaturii apei tehnologice. În acest fel, cheltuielile cu energia termică în instalația de tratare reprezintă, de fapt, o parte din cheltuielile energetice ale instalațiilor tehnologice de producere a energiei electrice, a aburului și a apei calde, a unor compuși chimici etc., introduse în costul produselor finite respective, fie direct (ca un consum energetic), fie prin intermediul apei demineralizate (ca un consum de materie primă directă).

Prin acest raționament rezultă că, de fapt, cheltuielile energetice directe ale instalației de demineralizare se limitează la cheltuielile cu energia electrică, nedepășind astfel 6% din totalul cheltuielilor pentru producerea apei tratate.

Comentînd valoarea globală a cheltuielilor energetice directe, se poate spune că, pentru o valoare dată a salinității totale, cota procentuală x_{EN} variază proporțional cu alcalinitatea (fig. 5). Într-adevăr, la valori crescînde ale alcalinității, ponderea cheltuielilor cu reactivii de bază, cu înlocuiri de mase și cu amortizarea scade, crescînd cea a cheltuielilor energetice. x_{EN} variază invers proporțional cu salinitatea totală (fig. 6). De exemplu, la creșterea salinității totale, raportul m/ST scade și serviciile proprii (respectiv, valoarea relativă a debitului de apă brută) scad, astfel că și x_{EN} scade. Diferențele între valorile x_{EN} pentru diferite salinități cresc o dată cu creșterea debitului net. La $Q_{net} \leqslant 10$ m³/h, diferențele sînt foarte reduse.

Valoarea consumului de energie termică depinde atît de debitul, cît și de temperatura medie anuală a apei brute. Consumul de energie electrică este dependent și de schema tehnologică adoptată, respectiv de numărul și de tipul treptelor de schimb ionic, de modul de rezolvare a problemei neutralizării apelor de la regenerări, de numărul treptelor de pompare ale fluxului principal.

Atît cheltuielile energetice directe, cît și celelalte cheltuieli analizate pînă acum depind în mod direct și de durata anuală de funcționare a instalației.

7. *Cheltuielile cu amortizarea mijloacelor fixe directe.* Valoarea relativă a acestora (x_{AM}) nu depinde de debitul net, ci numai de aspectul calitativ (respectiv de analiza apei brute), variind între 4 și 12%·x_{AM} crește direct proporțional cu salinitatea, pentru că și ponderea echipamentului în totalul investiției crește. La o valoare dată a salinității totale, x_{AM} variază invers proporțional cu alcalinitatea, degazorul de CO_2 înlocuind o valoare tot mai mare a investiției în coloanele anionice pe măsura creșterii alcalinității:

$x_{AM} = 4-10\%$ pentru $ST \leqslant 8$ mval/l;

$x_{AM} = 8-12\%$ pentru $ST > 8$ mval/l.

Pentru ST = 10 mval/l, de exemplu, variația x_{AM} cu alcalinitatea este dată în tabelul 4.

Tabelul 4

ST = 10 mval/l				
m, mval/l	7	5	3	1
x_{AM}, %	8—10	9—10,5	10—11,5	10,5—12

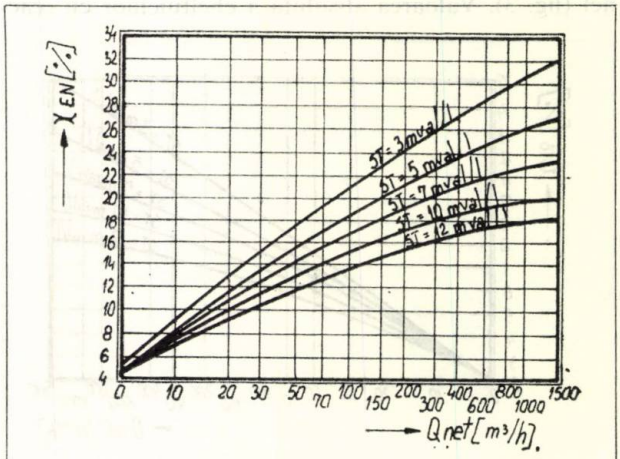


Fig. 6. Variația ponderii cheltuielilor energetice directe cu debitul net și cu salinitatea totală, pentru m = 2,5 mval/l

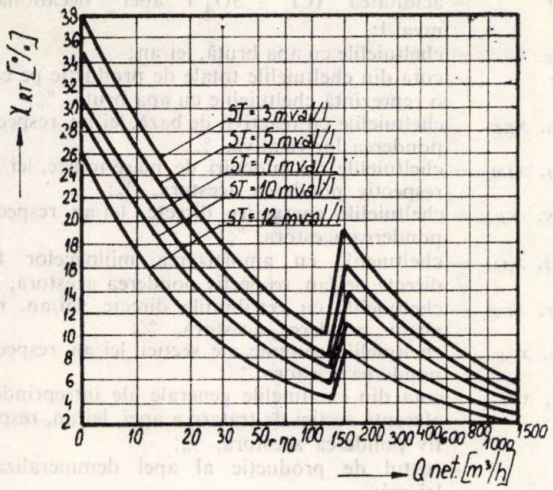


Fig. 7. Variația ponderii cheltuielilor cu retribuțiile directe în funcție de debitul net și de salinitatea totală, pentru $m = 2{,}5$ mval/l

8. *Cheltuielile cu retribuțiile directe.* Acestea nu sînt influențate direct de salinitatea apei, ci de valoarea debitului net, care impune numărul de linii tehnologice. Analiza apei brute intervine indirect, prin cantitatea de masă ionică, aceasta determinînd debitul maxim al liniei și, deci, numărul de linii.

Pentru o anumită valoare a salinității totale, x_{RT} variază direct proporțional cu alcalinitatea. La o valoare dată a alcalinității, x_{RT} variază invers proporțional cu salinitatea totală. Saltul curbelor prezentate în figura 7 se datorează faptului că, la trecerea de la 3 la 4 linii (adică la o grupă completă), numărul de personal direct productiv prezintă și el un salt cantitativ sensibil.

x_{RT} variază între 3 și 34%, nedepășind 12% pentru $Q_{net} \geqslant 50$ m³/h, adică pentru majoritatea instalațiilor industriale.

9. *Cheltuielile comune ale secției.* Acestea sînt compuse în principal din cheltuielile cu întreținerea și reparațiile utilajelor și din cheltuielile indirecte. Ele depind atît de debitul net (fig. 1), cît și de analiza apei brute, precum și de numărul de linii tehnologice, toate acestea prin intermediul valorii investiției, care le influențează în mod direct.

Atît cheltuielile cu reparațiile, cît și cele indirecte nu au o dependență precisă față de salinitate. Se poate, totuși, constata că, la o anumită valoare a alcalinității, x_{CS} variază invers proporțional cu salinitatea totală, aceasta datorită proporționalității altor cheltuieli cu salinitatea.

x_{CS} variază între 8 și 40%, avînd valori sub 20% pentru instalații cu $Q_{net} \geqslant 50$ m³/h.

10. *Cheltuielile generale ale întreprinderii.* Acestea se repartizează pe secții proporțional cu producția anuală a fiecăreia, respectiv cu valoarea producției-marfă. Aceasta arată că numai valoarea relativă x_{GI} depinde de compoziția apei brute, nu și valoarea lor absolută, datorită aceluiași joc al altor componente ale cheltuielilor totale de producție.

Pentru o valoare dată a salinității totale, x_{GI} variază direct proporțional cu alcalinitatea. Pentru o anumită valoare a alcalinității, variația este invers proporțională cu salinitatea totală.

x_{GI} are valori cuprinse între 7 și 27%.

11. *Costul de producție.* Acesta rezultă după calcularea cheltuielilor anuale totale, prin raportarea acestora la producția de apă demineralizată. În vederea unei comparări mai concludente se va utiliza costul de producție echivalent (exprimat în lei/val), calculat pentru cantitatea de ioni eliminată anual din apa brută.

Se constată că acest cost echivalent variază între 0,60 și 9,00 lei/val, cu observația că — pentru instalații cu $Q_{net} \geqslant 50$ m³/h — limita maximă nu depășește 2,60 lei/val. Valorile mai mari corespund unor instalații (foarte) mici. În cazul debitelor nete foarte reduse (5—10 m³/h), c_p^{ech} se situează în intervalul 3,60—9,00 lei/val (pentru $ST \leqslant 6$ mval/l), respectiv 1,80—4,60 lei/val (pentru $ST > 6$ mval/l).

La o anumită valoare a salinității totale, costul echivalent variază invers proporțional cu alcalinitatea — fapt explicabil, avînd în vedere eficiența ridicată a eliminării ionului HCO_3^- prin rășină carboxilică și degazor de CO_2. Pentru o valoare dată a alcalinității, costul echivalent scade sensibil cu creșterea salinității totale. Într-adevăr, cheltuielile de producție cresc mai lent decît crește valoarea propriu-zisă a salinității apei, aceasta explicîndu-se prin faptul că — la salinități mari — se utilizează procedee și tehnologii care măresc eficiența tehnică și economică, reducînd consumurile specifice și cheltuielile de producție: regenerarea în contracurent, înserierea treaptă slab activă—treaptă puternic activă (de același semn), folosirea tipului 2 de rășină anionică puternic bazică.

Costul echivalent scade sensibil cu creșterea debitului net. De exemplu, față de o anumită valoare calculată pentru $Q_{net} = 50$ m³/h (la o salinitate totală și o alcalinitate date), c_p^{ech} scade cu 20—30% la $Q_{net} = 200$ m³/h, cu 28—36% la 600 m³/h și cu 35—45% la 1500 m³/h.

Compoziția apei brute participă la stabilirea cheltuielilor și a costului de producție nu numai prin influențarea directă a consumului de regenerant, masă ionică și energie, sau a cheltuielilor cu amortizarea investiției (respectiv prin influențarea adoptării, schemei tehnologice și a concepției instalației), ci și indirect, prin influențarea prețului de vînzare de către terți (sau a costului de producție calculat pentru o instalație proprie din amonte) a apei pretratate folosite ca influent al instalației de demineralizare. Acest aspect are o importanță crescîndă în condițiile actuale de creștere continuă a salinității apelor naturale.

Concluzii

Analiza detaliată a componentelor cheltuielilor totale de producție și a factorilor care le influențează permite și facilitează găsirea căilor de urmat în vederea reducerii consumurilor de materii prime, materiale și energie, a consumurilor specifice și, deci, a costurilor de producție, pentru creșterea beneficiilor și a eficienței economice în domeniul mai puțin abordat pînă acum al instalațiilor de tratare a apei.

Calculînd, pentru o gamă foarte diversă de situaţii (practic, pentru orice instalaţie de demineralizare posibilă), ponderile pe care le deţin cheltuielile componente în cadrul cheltuielilor totale de producţie, materialul prezentat indică direcţiile de urmat pentru mărirea eficienţei economice a procesului de demineralizare a apei, respectiv domeniile în care eforturi tehnice suplimentare nu foarte mari aduc efecte pozitive dintre cele mai importante.

Notaţii utilizate

ST — salinitatea totală, mval/l;
m — alcalinitatea, mval/l;
Q_{net} — debitul net de apă demineralizată livrat de instalaţie, m³/h;
τ_E — durata ciclului activ (faza de epuizare), h;
τ_{R+A} — durata fazelor de regenerare şi aşteptare, h;
k_τ — factorul de utilizare a liniilor;
n_L — numărul de linii tehnologice;
Q_L — debitul liniei, m³/h;
C_{SP}^L — volumul (consumul) de apă pentru servicii proprii ale unei linii (afînare, regenerare, spălări), m³;
C_{SP}^T — consumul total pentru servicii proprii al staţiei, % din Q_{net};
$-m$ — aciditatea $(Cl^- + SO_4^{2-})$ apei decationate, mval/l;
C_{AB} — cheltuielile cu apa brută, lei/an;
x_{AB} — cota din cheltuielile totale de producţie pe care o reprezintă cheltuielile cu apa brută, %;
C_{RB}, x_{RB} — cheltuielile cu reactivii de bază, lei/an, respectiv ponderea lor relativă, %;
C_{IM}, x_{IM} — cheltuielile cu înlocuiri de mase ionice, lei/an, respectiv ponderea acestora, %;
C_{EN}, x_{EN} — cheltuielile energetice directe, lei/an, respectiv ponderea acestora, %;
C_{AM}, x_{AM} — cheltuielile cu amortizarea mijloacelor fixe — directe, lei/an, respectiv ponderea acestora, %;
C_{RT}, x_{RT} — cheltuielile cu retribuţiile directe, lei/an, respectiv ponderea acestora, %;
C_{CS}, x_{CS} — cheltuielile comune ale secţiei, lei/an, respectiv ponderea acestora, %;
C_{GI}, x_{GI} — cota din cheltuielile generale ale întreprinderii aferentă secţiei de tratare a apei, lei/an, respectiv ponderea acestora, %;
c_p — costul de producţie al apei demineralizate, lei/m³;
c_p^{ech} — costul de producţie echivalent, lei/val;

Bibliografie

1. VLĂDUŢESCU, R., Rev. Chim. 32, nr. 10, 1981, p. 1012.
2. FODOR, C., Energetica, 23, nr. 2, 1975, p. 59.
3 NEGULESCU, L. şi FODOR. C. Tratarea apei şi regimul chimic în centralele electrice", Inst. politehnic Bucureşti, 1980, p. 264—282; 321—322

Intrat în redacţie; 21. IX. 1981

recenzii

V. V. FEDOROV: Termodinamiceskie aspekti procinosti i razruşenija tverdih tel. **Aspectele termodinamice ale rezistenţei mecanice şi ruperii materialelor solide**, Ed. Fan, Taşkent, 1979, pag. 168

În această monografie autorul prezintă probleme importante şi actuale privind analiza termodinamică şi interpretarea structural-energetică a proceselor de deformare plastică şi de rupere a materialelor reale, expunînd bazele unei teorii termodinamice îmbunătăţite a rezistenţei mecanice şi ruperii solidelor şi examinînd critic atît metodologia specifică şi mijloacele de analiză experimentală cît şi evaluarea posibilităţilor de prognoză a rezistenţei la oboseală a materialelor metalice.

Lucrarea cuprinde cinci capitole.

Primul capitol este consacrat prezentării critice a stadiului actual al problemei. Se abordează aspectele fundamentale ale procesului de rupere mecanică, insistîndu-se asupra chestiunii parametrilor fenomenologici de degradare mecanică şi a criteriilor de rupere. De asemenea, este analizată cinetica degradării mecanice a materialelor solide precum şi problema similitudinii energetice a ruperii mecanice şi termice.

Cel de-al doilea capitol al monografiei este destinat expunerii analizei termodinamice a procesului de deformare plastică şi de rupere a solidelor. Se prezintă astfel interpretarea structural-energetică a procesului de deformare plastică şi analiza termodinamică a interdependenţei dintre caracteristicile de deformare şi cele energetice. O atenţie aparte este acordată procedeului esenţial de alegere corectă a parametrului de evaluare univocă a stării structurale şi a degradării mecanice a zonei deformate a unui solid, respectiv chestiunii precizării noţiunilor fundamentale ale abordării termodinamice. În sfîrşit, sînt examinate consecinţele condiţiei termodinamice de rupere locală şi abordării entropice a proceselor de deformare plastică şi de rupere.

Capitolul III conţine expunerea sistematică a metodelor şi mijloacelor experimentale de investigare a balanţei energetice a proceselor de deformare plastică şi rupere a metalelor. După prezentarea succintă a încercărilor specifice de rupere la şoc, se abordează aspectele caracteristice ale încercării de rupere la oboseală, iar în continuare se examinează problema proprietăţilor mecanice ale materialelor, respectiv a tehnologiei de pregătire a epruvetelor. Efectuarea unor evaluări care să furnizeze caracteristicile corecte ale materialului supus încercărilor la oboseală implică existenţa unor metodologii specifice, de determinare a energiei disipate precum şi a energiei interne în zonele deformate astfel încît evaluarea preciziei determinărilor precum şi a posibilităţilor de extindere a metodei termodinamice la cazul ruperii superficiale (uzura) evidenţiază în mod convingător utilitatea metodologiei prezentate.

Capitolul IV se referă la caracteristicile termodinamice ale proceselor de deformare şi rupere a metalelor. În mod natural sînt tratate legile deformării neelastice precum şi evaluarea criteriilor de rupere la oboseală. Se prezintă chestiuni speciale privind autoîncălzirea zonelor deformate, disiparea internă şi în exterior a energiei de deformaţie, degradarea mecanică a zonelor deformate şi a variaţiei energiei interne în aceste zone. În sfîrşit, se efectuează analiza caracteristicilor termodinamice ale procesului de rupere la oboseală a metalelor şi se dau unele rezultate interesante ale cercetărilor experimentale privind ruperea superficială.

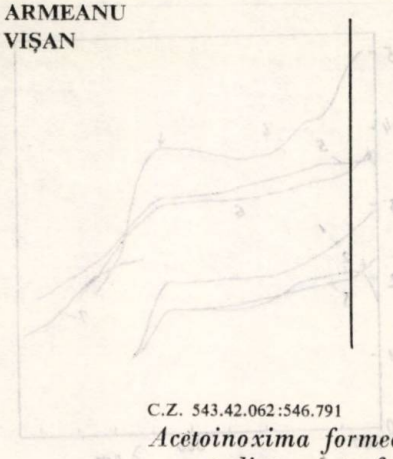
Ultimul capitol reprezintă o analiză a metodei termodinamice de prognoză a fenomenului de rupere la oboseală. În consecinţă se are în vedere abordarea cinetico-moleculară, prezentarea ecuaţiei cinetice a degradării mecanice şi a efectului temperaturii şi duratei asupra rezistenţei la oboseală. În plus sînt examinate criteriile de echivalenţă a stărilor de tensiune de rupere, respectiv a stărilor nestaţionare de tensiune. Materialul este completat cu expunerea aspectelor extrem de utile privind ruperea solidului aflat într-o stare neuniformă de tensiune, utilizarea caracteristicilor termodinamice ale procesului de deformare ciclică pentru determinarea rapidă a limitei de rezistenţă la oboseală precum şi a interdependenţei caracteristicilor de oboseală şi a rezistenţei mecanice statice.

Bogatul material conţinut în această lucrare, completat cu aproape 200 de semnalări bibliografice, susţine în mod convingător utilitatea unei abordări pe baze termodinamice a proceselor de deformare plastică şi rupere şi subliniază contribuţia remarcabilă a autorului monografiei.

H. PAVEN

VIRGIL ARMEANU
SANDA VIŞAN

Microdeterminarea spectrofotometrică a uraniului cu acetoinoximă



C.Z. 543.42.062:546.791

Acetoinoxima formează cu ionul uranil o combinaţie complexă, care s-a studiat spectrofotometric. Combinaţia complexă prezintă absorbanţă mare şi stabilitate bună la pH∼12. S-a studiat influenţa solventului asupra stabilităţii şi absorbanţei combinaţiei complexe şi s-au stabilit experimental condiţiile de microdeterminare a uraniului cu acetoinoximă. S-a propus metoda de analiză corespunzătoare.

Acetoinoxime forms with uranyl ion a complex combination which was spectrophotometrically studied. The complex combination has high absorbance and good stability at pH ∼ 12. It was studied the influence of the solvent on the stability and absorbance of the complex combination and the experimental conditions for the microdetermination of the uranyl with acetoinoxime were established. An analytical method based on this compound is suggested.

Ацетоиноксим образует с ионом уранил комплексное соединение которое изучалось спектрофотометрически. Комплексное соединение проявляет большую абсорбционность и хорошую устойчивость при pH ∼ 12. Изучено влияние растворителя на устойчивость и абсорбционность комплексного соединения и экспер и ментально установлены условия микродозировки уранила с помощью ацетоиноксима-Предложен соотвеющий метод анализа.

Acetoinoxima $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{NOH}{||}}{C}-CH_3$ a fost studiată ca reactiv chimic pentru determinarea cuprului (Cu^{2+}) [1, 2]. Complexul, acetoinoximatul de cupru asemănător benzoinoximatului şi diclorobenzoinoximatului de cupru a fost utilizat alături de cupferonă, 8-hidroxichinolină, 1-nitrozo-2-naftol, dimetilglioximă, salicilaldoximă, glucozoximă, benzoinoximă, fructozoximă ş.a. într-un studiu al tratării fibrelor de bumbac cu chelaţi de cupru în vederea creşterii rezistenţei la culoarea roşie [3].

În prezenţa ionului uranil, acetoinoxima formează în soluţie apoasă un compus de culoare galbenă, la $pH \geqslant 12$, solubil în alcool etilic, în soluţie de amoniac 25%, neextractibil în cloroform, benzen, tetraclorură de carbon, sulfură de carbon. S-a studiat spectrofotometric sistemul uranil — acetoinoximă pentru stabilirea condiţiilor optime de determinare a uraniului, sub forma UO_2^{2+} cu acest reactiv organic.

Reactivi şi aparatură

Acetoinoxima s-a sintetizat în următoarele etape:

— Obţinerea diacetilului, prin nitrozarea metiletilcetonei cu azotit de sodiu şi acid acetic glacial, în soluţie apoasă, la rece. Amestecul de reactanţi s-a lăsat la temperatura camerei 24 ore, pentru hidroliza diacetilmonoximei (instabilă în soluţii apoase la $pH < 7$) la diacetil.

$$CH_3-CO-C_2H_5+NaNO_2+CH_3COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CO-\overset{\overset{NOH}{||}}{C}-CH_3 + CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3-CO-\overset{\overset{NOH}{||}}{C}-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-CO-CO-CH_3 + NH_2OH$$

Reactanţii s-au introdus în cantităţi stoichiometrice. După 24 ore s-a separat faza apoasă de faza organică şi s-a distilat diacetilul.

— Reducerea diacetilului la acetoină s-a efectuat cu zinc pulbere şi acid sulfuric 98% [1], pe baia de apă, la fierbere, timp de o oră.

$$CH_3-CO-CO-CH_3 \xrightarrow[Zn + H_2SO_4]{+\,2H} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3$$

După o oră s-a separat acetoina de precipitatul de $ZnSO_4$ prin filtrare şi s-a distilat.

— Oximarea acetoinei s-a realizat cu hidroxilamină, în alcool etilic. S-a lăsat amestecul de reactanţi două zile, după care s-au separat cristalele de clorură de

Prof. dr. doc. ing. VIRGIL ARMEANU şi ing. SANDA VIŞAN, Academia de studii economice — Bucureşti.

sodiu, prin filtrare, s-a spălat filtrul cu alcool etili şi s-a lăsat soluţia alcoolică să cristalizeze.

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + NH_2OH\cdot HCl + NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-CH_3 + NaCl + 2H_2O$$

Recristalizarea acetoinoximei s-a efectuat din benzen — eter de petrol (p.t. = 58°C).

Reactivii utilizaţi la sinteza acetoinoximei au fost procuraţi din ţară cu excepţia reactivilor: NaOH (Chemapol), zinc pulbere (Isar-Rekoll, Chemie Gmb.H., Co.K.G.), $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$ (UCB).

Spectrele electronice şi unele determinări la lungimea de undă constantă s-au înregistrat la aparatele Specord UV—VIS şi la Spekol EK-5; *p*H-ul s-a măsurat cu un *p*H-metru tip Seybold-Wien, cu electrod de sticlă; punctul de topire s-a determinat pe un aparat tip Boetius.

Spectre electronice

Compusul format între uranil şi acetoinoximă prezintă absorbanţe diferite în funcţie de solvent şi de *p*H-ul soluţiei. În figura 1 şi tabelul 1 s-au prezentat spectrele de absorbţie ale acetoinoximei şi ale compusului format de acest reactiv organic cu ionul uranil în apă, alcool etilic şi soluţie de amoniac, pentru $\lambda = 200-350$ nm, precum şi spectrul de absorbţie al acetatului de uranil.

Acetatul de uranil prezintă o bandă largă în domeniul ultraviolet şi un maxim cu intensitate relativ mică la $\lambda = 428$ nm.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE SPECTRALE ALE OXIMEI ŞI ALE COMPLEXULUI FORMAT CU URANIUL, ÎN DIVERSE MEDII

Tranziţii / Solvent		Acetoinoxima			Combinaţia complexă		
		$n-\sigma^*$	$\pi-\pi^*$	$n-\pi^*$	$n-\sigma^*$	$\pi-\pi^*$	$n-\pi^*$
Alcool etilic	λ	206,6 max.	214 umăr	277 umăr	204 max.	208 umăr	294 umăr
	ε	128	120	50	3858	3750	1430
Apă	λ	200 max.	217 umăr	294 umăr	200 max.	217 umăr	277 umăr
	ε	164	100	45	5057	2380	1220
Amoniac	λ	200 max.	227 umăr	263 umăr	200 max.	227 umăr	314 max.
	ε	340	220	110	31924	15430	6130

În spectrele oximei în cei trei solvenţi apar următoarele maxime şi umere (paliere):

— la $\lambda \sim 200$ nm, oxima prezintă o bandă intensă în amoniac şi mai slabă în alcool etilic şi apă, datorită unei tranziţii $n \rightarrow \sigma^*$, caracteristică substanţelor organice care conţin în moleculă heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanţi, ca oxigen, sulf, azot, halogen [4];

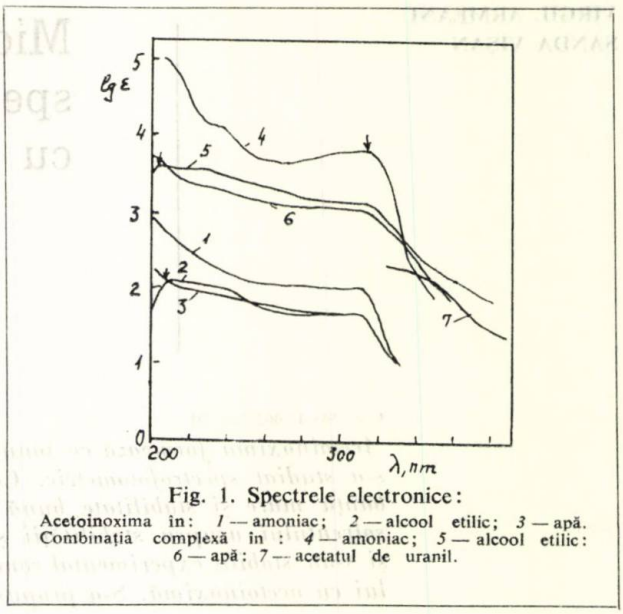


Fig. 1. Spectrele electronice:
Acetoinoxima în: *1* — amoniac; *2* — alcool etilic; *3* — apă. Combinaţia complexă în: *4* — amoniac; *5* — alcool etilic: *6* — apă; *7* — acetatul de uranil.

— la $\lambda = 214-227$ nm apare un umăr provocat de o tranziţie tip $\pi \rightarrow \pi^*$;

— la $\lambda = 263-294$ nm spectrul înregistrează încă un palier, provocat de o tranziţie tip $n \rightarrow \pi^*$.

Tranziţiile $\pi \rightarrow \pi^*$ şi $n \rightarrow \pi^*$ se datoresc existenţei în molecula substanţei a grupării oximino (: C=N̈OH) care conţine o dublă legătură eterogenă C=N.

La compusul format între uranil şi acetoinoximă se observă în spectre, cele trei benzi apărute la oximă, cu unele deplasări. Efectul important este însă cel hipercrom, care conferă culoare compusului şi care este datorat puternicei ionizări a oximei în prezenţa ionului uranil. Efecte asemănătoare s-au observat şi la alte oxime din clasa α-hidroxioximelor, în reacţie cu ionul uranil [5 — 7].

Pentru determinările ulterioare, care vizează compoziţia şi stabilitatea compusului în vederea definitivării modului de lucru pentru analiza ionului uranil cu acetoinoximă s-a ales $\lambda = 340$ nm, determinările absorbanţei efectuîndu-se pe aparatul Spekol. Prin analogie cu comportarea acetoinoximei faţă de Cu(II) şi din analiza spectrală se consideră că între acetoinoximă şi ionul uranil se formează o combinaţie complexă internă.

Influenţa pH-ului

Studiind influenţa *p*H-ului asupra absorbanţei soluţiilor preparate din acetoinoximă şi acetat de uranil s-a stabilit că absorbanţa maximă se înregistrează la *p*H = 11,5—12,5.

Stabilitatea în timp

Combinaţia complexă preparată în alcool etilic este cea mai puţin stabilă (după 55 minute absorbanţa soluţiei descreşte). În apă şi în soluţie de amoniac, combinaţiile complexe sînt stabile 24 de ore.

Stabilirea compoziţiei şi a constantei de stabilitate a combinaţiei complexe

Dintre metodele care permit determinarea compoziţiei combinaţiei complexe, respectiv a raportului de

Tabelul 2

CALCULAREA CONSTANTEI DE STABILITATE PRIN METODA ASMUS

Solvent	Concentrații		V, cm³	A_0	K^{-1}	$\overline{K^{-1}}$	K	n
	uranil, M	oximă (b_0), M						
Alcool etilic	$4{,}71 \cdot 10^{-4}$	$5{,}86 \cdot 10^{-3}$	10	$-0{,}010$	$5{,}86 \cdot 10^{-2}$	$5{,}79 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10$	1
	$4{,}71 \cdot 10^{-4}$	$8{,}60 \cdot 10^{-3}$	10	$-0{,}015$	$5{,}73 \cdot 10^{-2}$			
Apă	$3{,}92 \cdot 10^{-4}$	$5{,}86 \cdot 10^{-3}$	6	$-1{,}950$	$5{,}01 \cdot 10^{-4}$	$4{,}19 \cdot 10^{-4}$	$2{,}38 \cdot 10^{3}$	1
	$3{,}30 \cdot 10^{-4}$	$8{,}79 \cdot 10^{-3}$	10	$-2{,}610$	$3{,}37 \cdot 10^{-4}$			
Amoniac	$2{,}35 \cdot 10^{-4}$	$5{,}86 \cdot 10^{-3}$	20	$-2{,}020$	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$	$1{,}30 \cdot 10^{-4}$	$7{,}68 \cdot 10^{3}$	1
	$2{,}35 \cdot 10^{-4}$	$8{,}20 \cdot 10^{-3}$	10	$-0{,}700$	$1{,}16 \cdot 10^{-4}$			

combinare ligand: metal și (sau) a constantei de stabilitate s-au ales metodele Asmus [8] și „metoda logaritmică" [9].

Metoda Asmus (a „liniei drepte") [8] se aplică complecșilor de tip AB_n, unde $n \geqslant 1$, care au o stabilitate medie. Metoda este rapidă, în sensul că permite determinarea simultană a compoziției și a constantei de instabilitate (K^{-1}):

$$K^{-1} = -\frac{b_0^n}{V^n \cdot A_0}$$

unde:

b_0 este concentrația inițială a soluției de ligand, mol.l^{-1};
n — raportul ligand : metal;
V — volumul total al soluției, cm³;
A_0 — ordonata la origine a dreptei $1/v^n = f(1/A)$;
A — absorbanța soluțiilor.

În tabelul 2 și figura 2 sînt prezentate condițiile și reprezentările grafice utilizate în calculul constantei de instabilitate, respectiv a constantei de stabilitate. Reprezentările grafice sînt liniare în toți trei solvenții pentru $n = 1$.

Stabilitatea cea mai mică o prezintă complexul preparat în alcool etilic, iar cea mai bună, complexul preparat în amoniac.

Pentru confirmarea compoziției combinației complexe s-a mai utilizat și metoda logaritmică (figurile 3 și 4). Raportul de combinare ligand: metal, obținut din raportul pantelor celor două drepte ($n = p/q$) a confirmat rezultatele obținute prin metoda Asmus.

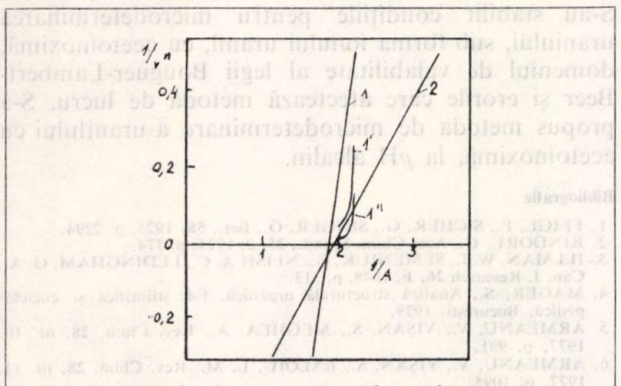


Fig. 2. Metoda Asmus pentru determinarea compoziției și stabilității complexului, în amoniac:
Concentrații: *1* — oximă = $5{,}85 \cdot 10^{-3}$ M și uranil = $2{,}85 \cdot 10^{-4}$ M; *2* — $2{,}35 \cdot 10^{-4}$ M = uranil și oximă = $8{,}20 \cdot 10^{-3}$ M.
Notații: *1* — pentru $n = 1$; *1'* — pentru $n = 2$; *1''* — pentru $n = 3$.

Cantitatea de reactiv necesară reacției de complexare

Absorbanța soluțiilor variază la aceeași cantitate de uranil cu creșterea cantității de acetoinoximă pînă la un raport al concentrațiilor molare ale oximei și uranilului egal cu 5. S-a ales valoarea acestui raport egală cu 10, pentru stabilirea domeniului de valabilitate al legii Bouguer-Lambert-Beer.

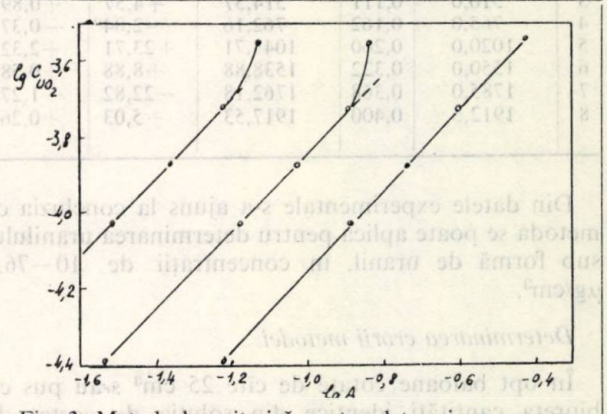


Fig. 3. Metoda logaritmică pentru determinarea compoziției combinației complexe. Variația log. din concentrația $UO_2^{2+} = f(\log A)$. Concentrații: uranil = = oximă = $4{,}73 \cdot 10^{-3}$ M. Solvenți:
1 — amoniac; *2* — etanol; *3* — apă.

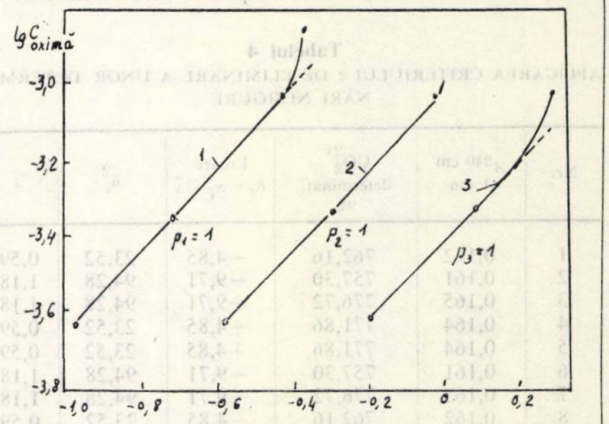


Fig. 4. Variația logaritmică a concentrației oximei cu log A. Solvenți:
1 — amoniac; *2* — etanol; *3* — apă.

Stabilirea domeniului de valabilitate al legii Bouguer-Lambert-Beer

Lucrînd la pH ~ 12, adus la această valoare cu soluție de amoniac 25%, citind absorbanțele după o oră de la preparare, lucrînd cu un exces de reactiv față de cantitatea de uranil s-a stabilit că legea Bouguer-Lambert-Beer este valabilă pînă la 76,6 μg UO_2^{2+}/cm³.

Ecuația dreptei de etalonare, calculată prin metoda celor mai mici pătrate este:

$$C = 194{,}18\,(A - 0{,}05)\ \mu g\ UO_2^{2+}/cm^3$$

S-au măsurat absorbanțele a opt soluții preparate din acetat de uranil și acetoinoximă, în condițiile prezentate. Din ecuația dreptei de etalonare s-a calculat conținutul în ioni uranil al fiecărei probe. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

STABILIREA DOMENIULUI DE APLICARE AL LEGII BOUGUER-LAMBERT-BEER

Nr.	UO_2^{2+} luat în probă, μg	A	UO_2^{2+} determinat, μg	Eroare, μg	Eroare relativă, %
1	127,5	0,030	121,36	−6,14	−4,81
2	255,0	0,057	252,43	−22,56	−1,00
3	510,0	0,111	514,57	+4,57	+0,89
4	765,0	0,162	762,16	−2,84	−0,37
5	1020,0	0,260	1043,71	+23,71	+2,32
6	1550,0	0,322	1538,88	+8,88	+0,58
7	1785,0	0,368	1762,18	−22,82	−1,27
8	1912,5	0,400	1917,53	+5,03	+0,26

Din datele experimentale s-a ajuns la concluzia că metoda se poate aplica pentru determinarea uranilului sub formă de uranil, în concentrații de 10—76,6 μg/cm³.

Determinarea erorii metodei

În opt baloane cotate de cîte 25 cm³ s-au pus cu biureta cantități identice din soluția de acetat de uranil $4{,}73 \cdot 10^{-3}$ M, la care s-au adăugat cîte 1,5 cm³ soluție de acetoinoximă $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ M și s-a completat la semn cu amoniac 25%. Absorbanțele citite după o oră și rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

APLICAREA CRITERIULUI τ DE ELIMINARE A UNOR DETERMINĂRI NESIGURE

Nr.	$A^{340\ cm}_{1\ cm}$	UO_2^{2+} determinat, μg	Eroare $\delta_i = x_i - \bar{x}$	δ_i^2	τ_i
1	0,162	762,16	−4,85	23,52	0,59
2	0,161	757,30	−9,71	94,28	1,18
3	0,165	776,72	+9,71	94,28	1,18
4	0,164	771,86	+4,85	23,52	0,59
5	0,164	771,86	+4,85	23,52	0,59
6	0,161	757,30	−9,71	94,28	1,18
7	0,165	776,72	+9,71	94,28	1,18
8	0,162	762,16	−4,85	23,52	0,59
Total	—	6 136,08	—	471,20	—

S-a aplicat criteriul τ de eliminare a unor determinări nesigure, unde τ_i este definit astfel [10]:

$$\tau_i = \frac{|\bar{x} - x_i|}{s}$$

în care:

$\bar{x}$ este valoarea medie a determinărilor;

s — eroarea medie pătratică a unei determinări.

Toate determinările s-au încadrat în condiția $\tau_i < \tau_t$, unde $\tau_t = 1{,}86$ [10]. Deviațiile au caracter întîmplător, ele încadrîndu-se în dispersia normală a datelor.

Considerînd valabilă distribuția Student s-au calculat erorile care afectează determinările individuale și media aritmetică (tabelul 5).

Tabelul 5

CALCULUL STATISTIC AL ERORILOR

Erorile valorii individuale, %		Erorile mediei aritmetice, %	
medie pătratică s	probabilă ε_p	medie $\frac{s}{\bar{x}}$	probabilă $\varepsilon_{\bar{px}}$
±1,06	±0,71	±0,37	±0,25

Rezultatul mediu a opt determinări va fi afectat de o eroare medie de ±0,37%, sau cu o eroare probabilă de ±0,25%, ceea ce exprimă o precizie foarte bună a metodei.

Modul de lucru

Ionul uranil se poate determina din soluții apoase la pH ~ 12, cu acetoinoximă, astfel: din soluția care conține 250—1900 μg UO_2^{2+}/cm³ se iau cantități care se aduc în baloane cotate de 25 cm³, în care se mai adaugă 1,5 cm³ soluție de acetoinoximă $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ M și se aduce la semn cu amoniac 25%. Absorbanțele se citesc după o oră, la $\lambda = 340$ nm, față de martorul conținînd oxima.

Concluzii

S-a studiat spectrofotometric sistemul acetoinoximă-uranil. Între acetoinoximă și uranil se formează o combinație complexă în raportul ligand : metal = 1, cu stabilitate medie și cu absorbanță mare la pH ~ 12. S-au stabilit condițiile pentru microdeterminarea uraniului, sub forma ionului uranil, cu acetoinoximă, domeniul de valabilitate al legii Bouguer-Lambert-Beer și erorile care afectează metoda de lucru. S-a propus metoda de microdeterminare a uranilului cu acetoinoximă, la pH alcalin.

Bibliografie

1. FEIGL, F., SICHER, G., SINGER, O., Ber., **58**, 1925, p. 2294.
2. RINDORF, G., Acta Chim. Scand., **25**, 2, 1971. p. 774.
3. ILLMAN, W. I., SEMENIUK, G., NEISH A. C., LEDINGHAM, G. A., Can. J. Research **26**, F, 1948, p. 313.
4. MAGER, S., Analiză structurală organică, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1979.
5. ARMEANU, V., VIȘAN, S., MEGHEA, A., Rev. Chim. **28**, nr. 10, 1977, p. 991.
6. ARMEANU, V., VIȘAN, S., BĂLOIU, L. M., Rev. Chim. **28**, nr. 11, 1977, p. 1095.
7. ARMEANU, V., VIȘAN, S., Rev. Roum. Chim., 1980 (sub tipar).
8. ASMUS, E., HINZ, U., OHLS, K., RICHLEY, W., Z. Analyt. Chem., **178**, 1960, p. 104.
9. BENT A., FRENCH, C., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 568.
10. * * * Manualul inginerului chimist, Ed. tehnică, București, 1976, p. 158.

Intrat în redacție: 25. VI. 1980

COSTEL SÂRBU
DORINA PERȘA
TEODOR HODIȘAN

Utilizarea tufului vulcanic ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire

III. Separarea unor compuși fenolici*

C.Z. 543.544

Lucrarea prezintă comportarea tufului vulcanic ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire. Rezultatele obținute în separarea unui amestec de derivați fenolici utilizînd diferite sisteme de fază mobilă, recomandă utilizarea tufului în acest scop.

The paper reports the behaviour of volcanic tuff as a stationary phase in thin-layer chromatography. The results obtained in the separation of a mixture of phenols using three different mobile phase systems, recommend the use of tuff for such purposes.

В работе описывается поведение вулканического туфа в качестве стационарной фазы в тонкослойной хроматографии. Полученные при разделении смеси фенольных производных результаты, с использованием различных подвижных фаз, рекомендуют применение туфа в данной области.

Compușii fenolici constituie una dintre cele mai răspîndite și heterogene clase de substanțe organice. Astfel, în natură se găsesc sub formă de acizi fenolici, cumarine, flavone, flavonoide și derivați ai acestora din urmă. Unii dintre acești compuși fenolici afectează, într-un fel sau altul, rezistența la boli a plantelor [1], alții afectează fragilitatea capilară a organismului uman [2]. Dar, cele mai mari implicații ale fenolului, a derivaților acestuia și a omologilor superiori sînt întîlnite în industria materialelor plastice, a rășinilor sintetice, a medicamentelor, a pesticidelor și insecticidelor, a plastifianților, etc. Merită, totodată a fi amintite utilizările unor derivați fenolici ca agenți de extracție (arilfosfații), ca agenți de îndepărtare a depunerilor de cărbune din motoarele de ardere, ca agenți de flotație, ca antioxidanți sau ca inhibitori ai reacțiilor radicalice de oxidare în fază lichidă [3].

Din cele prezentate rezultă cu prisosință necesitatea analizei compușilor fenolici printr-o metodă rapidă, sensibilă și selectivă. Acest lucru a preocupat o serie de cercetători, care au elaborat diverse metode de analiză [3], cele mai bune rezultate obținîndu-le prin utilizarea metodelor cromatografice și spectrale. Dintre metodele cromatografice, cea mai utilizată a fost cromatografia pe strat subțire datorită avantajelor binecunoscute pe care această metodă le oferă.

Problematica, posibilitățile de rezolvare și rezultatele obținute în studiul compușilor fenolici prin cromatografia pe strat subțire sînt prezentate într-o serie de tratate [4—6]. În ultimii ani, însă, au apărut numeroase alte lucrări privind separarea și analiza acestei clase de substanțe prin cromatografia pe strat subțire. În tabelul 1 sînt redate rezultatele cele mai semnificative.

Utilizarea diverselor sisteme de fază staționară și mobilă în scopul separării compușilor fenolici evidențiază faptul că problema analizei în general și a separării fenolilor în special nu este în totalitate rezolvată.

Rezultatele bune obținute în separarea unor aminoacizi și a unor compuși benzodiazepinici, utilizînd ca fază staționară tuful vulcanic pe de o parte, iar pe de altă parte, faptul că această nouă fază staționară are un comportament între silicagel și celuloză, pe care s-au obținut rezultate satisfăcătoare în cazul separării fenolilor a determinat autorii să testeze tuful vulcanic la separarea acestei clase de substanțe.

În acest scop s-a studiat amestecul format din următorii compuși fenolici: fenol, pirocatechină, rezorcină, hidrochinonă, pirogalol și fluoroglucină.

S-au preparat soluții apoase 0,2% din fiecare component, precum și din amestecul lor. Echipamentul necesar cromatografierii, utilizat în lucrare, este de tipul celui pe care-l livrează Institutul de chimie din Cluj-Napoca. Faza staționară, întinsă pe plăci de sticlă cu dimensiunile 20×20 cm, are o grosime de 0,25 mm. Ca liant s-a folosit amestecul amidon : agar-agar (1:1) în proporție de 0,5%.

Experiențele s-au efectuat atît pe fază staționară singulară, cît și pe straturi impregnate prin pulverizare cu fosfat monosodic 0,5 M în soluție alcoolică 50%. În ambele cazuri s-a lucrat fără activarea plăcilor. Ca fază mobilă s-au testat mai multe sisteme, cele mai bune rezultate obținîndu-se pentru următoarele sisteme:

* Nota I a apărut în Rev. Chim., 31, nr. 3, 1980, p. 288
Nota II a apărut în revista „Studia", XXVI, nr. 1, 1981, p. 15, Univ. Babeș-Bolyai.

Chim. COSTEL SÂRBU, Institutul politehnic — Cluj-Napoca, Facultatea de mecanică.
Student DORINA PERȘA și dr. chim. TEODOR HODIȘAN, Facultatea de tehnologie chimică — Cluj-Napoca.

Tabelul 1

Faza staționară	Faza mobilă	Identificare	Bibliografie
Whatman – 1	hexan acetonitril: acetat de amoniu (3:7, v/v)	compuși colorați benzidină diazotată	[7, 8]
Celuloză MN 300 Avicel 2330	alcool izopropilic: NH_4OH:apă (8:1:1, v/v) apă: acid formic (49:1 v/v) pentanol:acid acetic:apă (10:6:5, v/v) apă: acid formic (4:1, v/v) benzen: acid propionic: apă (4:9:3, v/v)	diazotare cu *p*-nitroanilină sau acid sulfonilic	[9, 10]
Silicagel G	benzen benzen: acid acetic (7:3, v/v) cloroform: benzen: metanol eter de petrol (12:4:3:1 v/v) benzen : metanol (45 : 8, v/v) cloroform benzen : dioxan : acid : acetic (90 : 25 : 4, v/v) benzen : acetonă (7 : 3, v/v)	$K_2S_2O_8$ soluție apoasă 1% – $AgNO_3$ 0,001% acid citric – H_3BO_3 $(NH_4)_2C_2O_4 - (NH_4)_2MoO_4$ UV sau $KMnO_4$ benzidină diazotată $K_3Fe(CN)_6 - FeCl_3$ Fast Blue	[11, 12]
Silicagel F_{254}	metanol : cloroform (9 : 1, v/v) benzen : acetonă (9 : 1, v/v)	KClO apos + *o*-toluidină în acid acetic (2%) + KI 1%	[13, 14]
Silufol UV_{254}	benzen : metanol (100 : 1 v/v) benzen : eter etilic (9 : 1, v/v) benzen : acetonă (4 : 1, v/v) benzen : acetonă (7 : 3, v/v)		[12, 15, 16]
Kieselguhr G	cloroform ciclohexan : metiletilcetonă (7 : 3, v/v) hexan : acetat de etil (4 : 1, v/v)	3,5-dibromo-*p*-benzochinonclorimină 0,05% în *i*-propanol apoi expunere la NH_3	[7, 17]
Poliamidă	Solvenți de polaritate medie benzen : metanol : acid acetic (45 : 8 : 4, v/v)	$NaHCO_3$ apos, după care se stropește cu benzidină diazotată benzidină diazotată	[18, 19]
Silicagel-celuloză (1 : 1)	benzen : anhidridă acetică : apă (2 : 2 : 2 : 1, v/v)	ultraviolet	[20]
Alumină : $Ca(OH)_2$ (2 : 1)	cloroform benzen : metanol (9 : 1, v/v)		[21]
Amidon : gips (indicator fluorescent)	cloroform : acid acetic : apă : acetonă (10 : 9 : 1 : 1, v/v)	ultraviolet	[22]
Polivinilpirolidonă : $CaSO_4$ (5 : 1)	metiletilcetonă: acetofenonă : acid acetic 50% (5 : 5 : 4, v/v)		[23]
Schimbători de ioni	apă apă : etanol; săruri de diferite *p*H-uri		[24, 25]

Tabelul 2

Componenții amestecului	h×Rf*						Culoarea după detectare**
	benzen : acid acetic : apă (6:7:2, v/v)		toluen : :acid acetic (4:1, v/v)		benzen : metanol : acid acetic (35:4:2, v/v)		
	neimpregnat	impregnat	neimpregnat	impregnat	neimpregnat	impregnat	
Fenol	87	87	86	90	95	93	galben
Pirocatechină	61	58	52	38	63	72	gri
Rezorcină	46	37	34	25	51	61	portocaliu
Hidrochinonă	40	33	31	22	42	55	albastru la 366 nm
Pirogalol	0	13	0	13	0	37	gri
Fluoroglucină	11	8	7	5	18	28	cărămiziu

* $h \times Rf = 100 \times Rf$

** Acid sulfanilic diazotat conform condițiilor menționate la partea experimentală.

1. Benzen:acid acetic:apă (6:7:2, v/v).
2. Toluen:acid acetic (4:1, v/v).
3. Benzen:acid acetic:metanol (35:4:8, v/v).

Developările s-au efectuat în cameră — N nesaturată, prin tehnica ascendentă, timpul de developare fiind în toate cazurile de o oră, pentru o distanță de migrare de 18 cm. Identificarea componenților s-a făcut, prin pulverizarea plăcii eluate, cu acid sulfanilic diazotat (acid sulfanilic 0,754 g/100 ml: acid sulfuric (1:3): azotat de sodiu 0,33 g/100 ml, în raportul 5:1:5, v/v), după care placa s-a pulverizat cu soluție NaOH 10%. Apar spoturi colorate diferit, iar în cazul fenolului și a hidrochinonei, după un timp culoarea dispare, motiv pentru care zonele celor doi componenți au fost încercuite imediat după vizualizare,

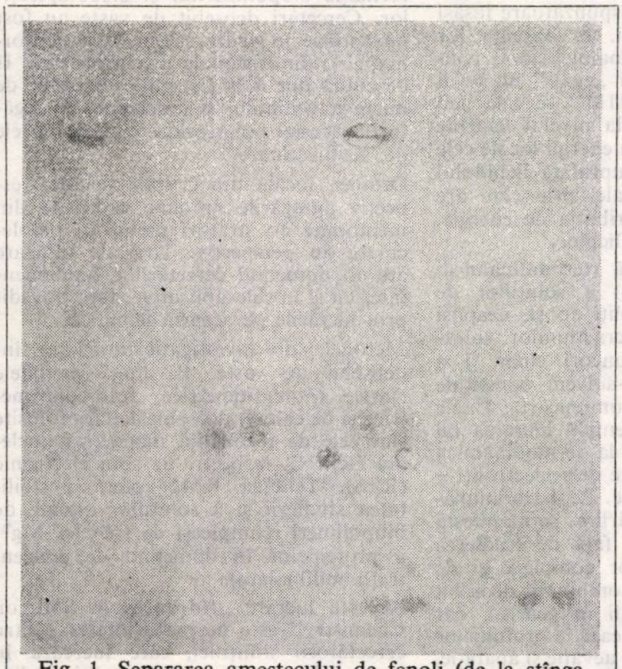


Fig. 1. Separarea amestecului de fenoli (de la stînga la dreapta: fenol: pirocatechină, rezorcină, hidrochinonă, amestecul studiat, pirogalol, fluoroglucină; (s-au aplicat cîte două spoturi din fiecare probă), în sistemul de developare (1): benzen: acid acetic: apă (6:7:2, v/v). Plăci impregnate cu fosfat monosodic 0,5 M.

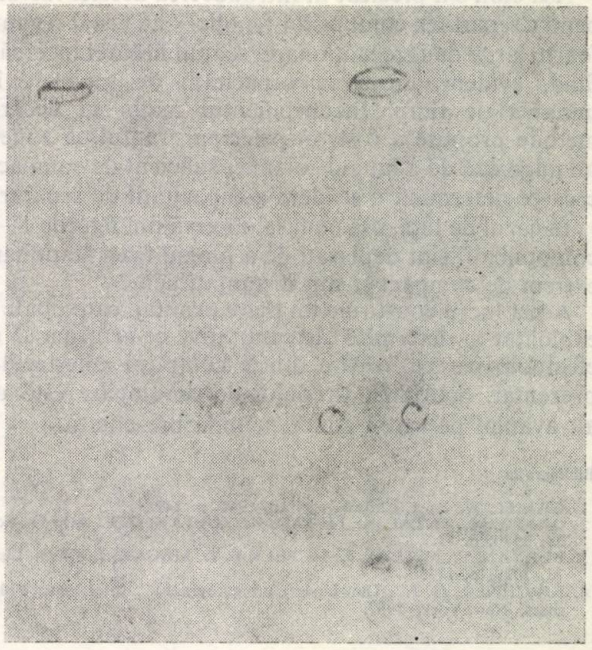


Fig. 2. Separarea amestecului de fenoli (de la stînga la dreapta): fenol, pirocatechină, rezorcină, hidrochinonă, amestecul studiat, pirogalol, fluoroglucină; (s-au aplicat cîte două spoturi din fiecare probă), în sistemul de developare (2): toluen: acid acetic (4:1, v/v). Plăci neimpregnate.

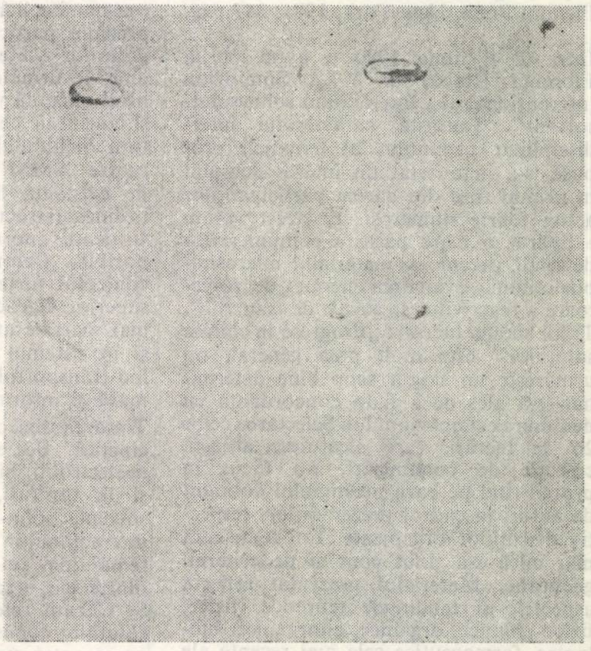


Fig. 3. Separarea amestecului de fenoli (de la stînga la dreapta): fenol, pirocatechină, rezorcină, hidrochinonă, amestecul studiat, pirogalol, fluoroglucină (s-au aplicat cîte două spoturi din fiecare probă), în sistemul de developare (3): benzen: metanol: acid acetic (35:4:2, v/v). Plăci impregnate cu fosfat monosodic 0,5 M.

pentru a putea fi fotografiate. Trebuie precizat faptul că hidrochinona poate fi pusă în evidență și în ultraviolet (la 366 nm) sub forma unui spot albastru.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Aşa cum s-a precizat în introducerea acestei lucrări, pentru separarea compuşilor fenolici s-au testat o gamă foarte largă de faze staţionare, scopul fiecărei încercări fiind, evident, creşterea capacităţii de separare în unitatea de timp. Inconvenientul major al fiecărei metode propuse a fost, în principal, faptul că zonele nu migrează de-a lungul coloanei suficient de compact, ceea ce determină o scădere a capacităţii de separare.

În cazul de faţă, aşa cum se observă din figurile 1—3 componenţii sînt deplasaţi de-a lungul fazei staţionare extrem de compact şi sînt distanţaţi net.

Acest lucru constituie un mare avantaj, care poate fi exploatat în determinările cantitative ce ar urma să se efectueze pentru oricare dintre compuşii amestecului prezentat. Scurtarea timpului de developare este un alt avantaj pe care-l aduce metoda prezentată.

Bibliografie

1. GRANT, W. F., J. Chromatog., **21**, 1966, p. 247.
2. GABER, M., ANTAL, A., LIPTAK, K., ZOLTAN, O. T., Acta Physiol., **38**, 1970, p. 71.
3. BURYAN, P., MITERA, J., KUBELKA, V., MACAK, J., Chem. Listy, **73**, 1979, p. 113.
4. KIRCHNER, G. J., „Thin-Layer Chromatography", Interscience Publishers, New York, 1967.
5. LITEANU, C., GOCAN, S., HODIŞAN, T., NAŞCU, H., „Cromatografia de lichide", Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1974.
6. TAMAŞ-PELLONI, V., IOHAN, F., „Cromatografia în strat subţire", Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
7. CHURACEK, J., PECHOVA, H., MAREŞ, V., J. Chromatog., **67**, 1972, p. 97.
8. XRISHNAMURTY, H., G., KRISHNASWAMI, LAKSHMI., J. Chromatog., **114**, 1975, p. 286.
9. JANGAARD, N. O., J. Chromatog., **50**, 1970, p. 146
10. DARS, H. C., WEAVER, G. M., J. Chromatog., **67**, 1972, p. 105.
11. SREVASTOVA, S. P., GUPTA, R. C., GUPTA, A., Z. Analyt. Chem., **262**, 1972, p. 31.
12. THIELEMANN, H., Z. Chemie, Lpz., **15**, 1975, p. **231**; Analyt. Abstr., 30, 1976, 2c36.
13. BHATIA, I. S., JOGHINDER, S., BAJAJ, K. J., J. Chromatog., **79**, 1973, p. 350.
14. THIELEMANN, H., Sci. Pharm., **45**, 1977, p. 316; Analyt. Abstr., **34**, 1978 6c32.
15. THIELEMANN, H., Z. Chemie, Lpz., **12**, 1972, p. 182, Analyt. Abstr., **23**, 1972, p. 4651.
16. THIELEMANN, H., Z. Analyt. Chem., **262**, 1972, p. 286.
17. * * * Analyt. Abstr., **23**, 1972, p. 4922.
18. HALINA, S., SOCZEWINSKI, E., J. Chromatog. **94**, 1974, p. 219.
19. WALTERS, D. B., J. Anal. Toxicol., **1**, 1977, p. 218; Analyt. Abstr., 35, 1978, 2D91.
20. POZIOMEK, J., E., HACKLEY, E., B., HOY, J., FRIEDMAN, H. G., Microchim. J., **14**, 1969, p. 217; Analyt. Abstr. **19**, 1970, p. 1328.
21. SRIVASTOVA, S. P., DUA, V. K., Z. Analyt. Chem., **275**, 1975, p. 29.
22. CANIC, V. D., PERISIC, J., Z. Analyt. Chem., **265**, 1973, p. 332.
23. NEWTON, M. C., J. Chromatog., **94**, 1974, p. 261.
24. LEPRI, L., DESIDERI, P. G., TANTURLI, G., LANDINI, M., J. Chromatog. **108**, 1975, p. 169.
25. LEPRI, L., DESIDERI, P. G., LANDINI, M., TANTURLI, G., J. Chromatog. **109**, 1975, p. 365.

Intrat în redacţie: 17. X. 1981

recenzii

I. BERTINI, L. LUNAZZI şi A. DEI (Editori): Advances in Solution Chemistry. **Progrese în chimia soluţiilor.** Ed. Plenum Press, New York, 1981, 387 pag.

Între 2—6 iunie 1980 a avut loc la Florenţa (Italia) al V-lea Simpozion internaţional de „Interacţiuni solut-solut-solvent". Datorită caracterului interdisciplinar pronunţat al tematicii propuse, s-a manifestat un interes deosebit în primul rînd din partea participanţilor activi foarte numeroşi. În acest volum a apărut o mare parte a comunicărilor de secţii, precum şi materialul microsimpozionului „Evaluarea energiei de solvatoare a reactivilor şi stările de tranziţii". Titlul acestei lucrări: „Progrese în chimia soluţiilor" este mult prea general, nu urmăreşte un singur scop bine determinat, s-a ales de a fi în concordanţă cu denumirea simpozionului. Selectarea celor 26 de lucrări, care alcătuiesc această colecţie de comunicări, s-a făcut în primul rînd pe baza prestigiului dobîndit de autori în cadrul prezentărilor, respectiv discuţiilor organizate. Într-o măsură mai mică s-a ţinut cont şi de criteriul geografic. Materialul prezentat reflectă aspectele şi tendinţele teoretice, fizice, fizico-chimice, organice, anorganice, biologice, farmaceutice cele mai recente ale chimiei soluţiilor.

Aspectele teoretice ale interacţiunilor solut-solvent în lichide de puritate avansată şi rolul determinant al impurităţilor, golurilor şi ionilor — întotdeauna prezente — în alcătuirea structurii şi dinamicii lichidelor sînt tratate pe larg şi în aprofunzime de G. Resch şi V. Gutmann. Se prezintă o ordine ierarhică în lichide, pe bază (nivelul de fund) situîndu-se moleculele „normale". Prelucrările statistice, tratările de chimie cuantică se referă la aceste particule, care alcătuiesc nivelul structural cel mai scăzut. În urma proceselor de autoionizare atît în apă, cît şi în numeroase alte lichide rezultă ioni. Prezenţa ionilor, a impurităţilor (de exemplu a apei în aşa-numite lichide „neapoase", care reprezintă particulele dizolvate, solutul, a golurilor (defectelor) determină nivelul ierarhic următor. Particulele de la acest nivel prezintă variate structuri modificate şi constituie centrele care modifică structura lichidului (SMM-centres). Aceste centre „SMM" sînt răspunzătoare însăşi de existenţa lichidului. În absenţa lor ordinea (structura), dinamica între constituenţii „normali" şi „egali" nu ar fi posibilă. Centrele „SMM" se află sub controlul forţelor de la nivelul ierarhic superior. Particulele cu energii locale cele mai mari se află pe suprafaţa lichidului şi în sistemul de canale, prin care are loc transportul şi distribuţia de energie, masă şi informaţii în lichide.

Tratarea fizico-chimică (termodinamică, cinetică, de echilibru) a soluţiilor de neelectroliţi, şi electroliţi apoşi, neapoşi şi în topituri, a interacţiunilor solut-solvent, solut-solut, uneori chiar şi a interacţiunilor solvent-solvent constituie tema mai multor comunicări. Unele dintre ele — ca de exemplu lucrarea lui S. Cabani referitoare la termodinamica soluţiilor apoase diluate de neelectroliţi — au caracter monografic. Pe baza numărului însemnat al lucrărilor, se manifestă un interes remarcabil faţă de studierea structurii combinaţiilor complexe şi de interacţiunea acestor combinaţii deosebit de variate cu solvenţii în general, dar mai ales cu apa. Se tratează în profunzime natura unor procese de acvaţie şi anataţie, a echilibrelor de complexare, protonare şi de hidratare.

Bioanorganica — o disciplină relativ nouă — ocupă o pondere mare şi în cadrul acestor lucrări. Se discută chimia soluţiilor cu liganzi macromoleculari (polipeptide, proteine), a metalo-enzimelor, a complecşilor de încluziune, a sistemelor care sînt capabile (prin intermediul biocomplecşilor) la activarea şi transportarea în soluţii a oxigenului molecular şi a altor gaze (de exemplu oxid de azot). S-a constatat o sensibilitate mărită a multor biocomplecşi faţă de modificările uşoare intervenite în mediul de solvent, în special în apă.

Solvenţii modifică în primul rînd conformaţia biopolimerilor şi biocomplecşilor. Cercetări deosebit de vaste au fost întreprinse în vederea elucidării conformaţiei tridimensionale a neurotoxinei II de cobră din Asia Centrală în soluţie de miere a veninului şi a schemei de legături a acestei polipeptide cu receptoarele de acetilcolină.

Ordinea locală din cristale lichide, respectiv agregările aproape ordonate din membrane cu straturi mono şi bimoleculare au perspective largi de utilizare atît în domeniul cercetărilor fundamentale, cît şi în cele aplicative, fapt dovedit prin lucrările pe această tematică.

Metodele de investigaţie utilizate sînt deosebit de vaste. Pe lîngă metodele clasice (potenţiometrice, foto-colorimetrice şi de calcul) deosebit de larg folosite sînt cele de rezonanţă magnetică nucleară (RMN), respectiv de spin electronic (RES). Tehnica RMN oferă posibilitatea studierii şi a soluţiilor diluate de biopolimeri (complecşi de Ca^{2+} şi Mg^{2+} a proteinelor în domeniul de concentraţii milimolare).

Această lucrare „Advances in Solution Chemistry" este de mare interes pentru cercetătorii ştiinţifici, care lucrează în domeniul soluţiilor de electroliţi, neelectroliţi, complecşi chelatici, macromoleculari, în domeniul solvenţilor apoşi şi neapoşi. Culegerea de articole se recomandă egal chimiştilor, inginerilor chimişti, biologilor, farmaciştilor din compartimentele de cercetare.

CS. MUZSNAY

ELENA HOPÎRTEAN
EUGENIA ŞTEFĂNIGĂ
CANDIN LITEANU

Utilizarea unor teste statistice pentru caracterizarea stabilităţii electrozilor-membrane lichizi nitrat-selectivi

C.Z. 543.257.1

Lucrarea cuprinde rezultatele analizei statistice a parametrilor curbelor de calibrare a electrozilor membrane lichizi nitrat sensibili realizaţi cu component activ nitrat de violet de genţiană, nitrat de tetrafenilfosfoniu şi tetrafenilarsoniu în nitrobenzen, în sensul verificării normalităţii acestora şi a stabilităţii în timp.

The paper reports the results of the statsitic analysis of the parameters (normality and stability in time) of the calibration curves for the sensitive nitrate liquid membrane — electrodes obtained with active component gentian violet nitrate, tetraphenyl phosphonium and tetraphenyl arsonium nitrate in nitrobenzene.

Работа содержит результаты по статистическому анализу параметров кривых калибровки нитрат — чувствительных жидких мембранных электродов, реализованных на основе активного компонента нитрат фиолета генциана нитрат тетрафенилфосфония и тетрафениларсония в нитробензоле. Имелась в виду проверка их нормальности и стабильности во времени.

Este cunoscut faptul că instabilitatea unui sistem analitic poate cauza serioase erori analizei chimice instrumentale. Din acest motiv, în cazul potenţiometriei directe, metodă de determinare care utilizează electrozi-membrane ion-selectivi, se impune verificarea stabilităţii în timp a parametrilor funcţiei de transfer a acestora: $y = f(c)$, în care y este semnalul analitic (potenţialul electric), iar c este concentraţia. În această lucrare se fac referiri la verificarea statistică a stabilităţii electrozilor-membrane lichizi nitrat-sensibili realizaţi cu diferiţi componenţi electrodici: nitrat de violet de genţiană [1], nitrat de tetrafenilfosfoniu [2] şi respectiv nitrat de tetrafenilarsoniu în nitrobenzen. În acest scop se aplică testul statistic Massey [3] pentru verificarea normalităţii parametrilor funcţiilor de transfer pentru domeniul de răspuns liniar, apoi testul lungimii iteraţiilor [4] şi testul mediei patratelor diferenţelor succesive [5] pentru verificarea stabilităţii datelor funcţiilor de transfer a căror parametri s-au dovedit a avea o distribuţie normală.

Partea experimentală

Electrozii-membrană nitrat sensibili au fost realizaţi conform celor prezentate într-o lucrare anterioară [1].

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN, chim. EUGENIA ŞTEFĂNIGĂ, Institutul de chimie — Cluj-Napoca.
Prof. dr. doc. chim. CANDIN LITEANU, Universitatea „Babeş-Bolyai" — Cluj-Napoca, Facultatea de tehnologiechimică.

S-a determinat f.e.m. a următoarei celule electrochimice:

ESC	Soluţie internă organică	Membrană lichidă-suport frită de sticlă hidrofobizată	Soluţie test	ESC cu dublă joncţiune

S-a utilizat pH-metru MV-85 iar determinările s-au efectuat la temperatura camerei (20°C).

S-au utilizat soluţii-standard de $NaNO_3$ 10^{-1} — 10^{-6} M, cu forţa ionică constantă, $J = 0{,}2$ M (ajustor de forţă ionică Na_2SO_4).

Rezultate

În tabelele 1—3 sînt date rezultatele măsurătorilor efectuate cu cei trei electrozi nitrat-sensibili, în decurs de 19 zile (col. 1—6). Tabelele cuprind de asemenea parametrii curbelor de calibrare pe domeniul liniar, ordonata la origine, $E°$ şi panta b (coloanele 7 şi 8), calculaţi prin metoda celor mai mici patrate [6]. Domeniul liniar este între $pc = 1-4$ în cazul electrodului cu nitrat de violet de genţiană şi între $pc = 1-3$ în cazul celorlalţi doi componenţi electrodici.

Asupra valorilor parametrilor curbei de calibrare s-a aplicat criteriul Massey de verificare a normalităţii pentru volum mic de determinări [3]. Rezultatele sînt trecute în tabelul 4.

Tabelul 1

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR PENTRU ELECTRODUL CU MEMBRANĂ LICHIDĂ: NITRAT DE VIOLET DE GENȚIANĂ

Nr. crt.	E, mV						E°, mV	b mV/pc
	pc = 1	pc=2	pc=3	pc = 4	pc = 5	pc = 6		
1	−34	22	78	130	175	186	−88,0	54,8
2	−34	22	77	130	176	185	−88,0	54,7
3	−35	22	78	129	174	185	−88,5	54,8
4	−34	21	78	130	176	186	−88,5	54,9
5	−33	22	77	131	175	187	−87,5	54,7
6	−34	22	77	130	175	188	−88,0	54,7
7	−33	22	76	131	176	187	−87,5	54,6
8	−34	22	77	129	175	186	−87,6	54,4
9	−36	21	77	129	174	185	−90,0	55,1
10	−35	22	78	129	174	185	−88,5	54,9
11	−36	22	77	128	175	186	−87,5	54,2
12	−35	22	77	130	175	185	−87,5	54,5
13	−35	21	76	129	176	186	−89,0	54,7
14	−34	22	76	129	175	186	−87,5	54,7
15	−36	21	76	131	176	185	−86,0	55,0
16	−33	23	78	130	175	185	−86,0	54,2
17	−34	22	77	130	176	186	−83,5	54,7
18	−34	22	78	129	174	185	−87,5	54,5
19	−34	22	79	132	175	186	−89,0	55,5

Tabelul 2

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR PENTRU ELECTRODUL CU MEMBRANĂ LICHIDĂ: NITRAT DE TETRAFENILFOSFONIU ÎN NITROBENZEN

Nr. crt.	E, mV						E°, mV	b mV/pc
	pc = 1	pc=2	pc=3	pc = 4	pc = 5	pc = 6		
1	28	84	138	194	196	196	−26,6	55,0
2	28	84	141	195	195	194	−28,6	56,5
3	28	85	141	195	195	196	−28,3	56,5
4	28	83	139	194	194	194	−27,6	55,5
5	27	84	140	195	195	195	−29,3	55,5
6	27	83	138	194	194	195	−28,3	56,5
7	28	85	141	194	194	196	−28,3	56,5
8	28	85	140	195	195	195	−27,6	56,0
9	27	84	141	196	196	197	−30,0	57,0
10	27	85	140	195	195	196	−29,0	56,5
11	27	84	139	197	197	197	−28,6	56,0
12	27	83	139	197	197	197	−29,0	56,0
13	28	84	139	195	195	195	−27,3	55,5
14	28	84	138	196	196	195	−26,6	55,0
15	29	85	140	196	196	197	−26,3	55,5
16	26	83	140	195	196	197	−31,0	57,0
17	24	81	138	197	197	196	−33,0	57,0
18	27	82	139	196	196	196	−29,5	56,0
19	26	82	139	195	196	196	−30,6	57,0

Pentru ilustrarea metodologiei de calcul se dă un exemplu în tabelul 5.

Din tabelul 4 rezultă că ordonata la origine a curbei de calibrare $E°$, a electrodului pe bază de sare de arsoniu nu are o distribuție normală ca atare datele tabelului 3 n-au mai fost prelucrate statistic în continuare. Electrozii cu component activ nitrat de violet de gențiană și respectiv, cu nitrat de tetrafenilfosfoniu posedă curbe de calibrare a căror parametri au o distribuție normală. Asupra datelor curbelor de calibrare a acestor electrozi s-au aplicat în continuare,

Tabelul 3

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR PENTRU ELECTRODUL CU MEMBRANĂ LICHIDĂ: NITRAT DE TETRAFENILARSONIU ÎN NITROBENZEN

Nr. crt.	E, mV						E, mV	b mV/pc
	pc = 1	pc=2	pc=3	pc = 4	pc = 5	pc = 6		
1	−43	11	58	88	102	105	−92,3	50,5
2	−44	10	58	88	103	106	−94,0	51,0
3	−50	5	55	88	103	106	−101,6	52,5
4	−43	12	56	87	102	105	−90,6	49,5
5	−46	8	56	88	103	106	−100,3	51,0
6	−49	5	55	87	103	105	−97,3	52,0
7	−47	6	55	87	103	105	−96,0	51,0
8	−50	3	54	87	102	104	−101,6	52,0
9	−51	3	54	88	103	105	−103,0	52,5
10	−51	3	53	86	102	104	−102,3	52,0
11	−51	3	52	86	103	105	−101,6	51,5
12	−53	2	52	87	103	104	−104,6	52,5
13	−48	6	57	89	105	105	−100,0	52,5
14	−50	5	53	86	104	103	−100,3	51,5
15	−51	4	54	87	102	105	−100,3	52,5
16	−41	11	57	88	103	104	−89,0	49,7
17	−42	11	56	86	103	103	−89,66	50,5
18	−50	6	56	86	104	104	−102,0	53,0
19	−43	11	58	87	105	105	−92,3	50,5

testele statistice de verificare a stabilității. Rezultatele obținute cu testul lungimii iterațiilor [4] sînt date în tabelul 6.

Pentru luarea deciziei se calculează parametrul K_α (valoarea critică a lungimii iterației) la care se raportează K_{exp} (cea mai lungă iterație experimentală).

$$K_\alpha = \frac{\log \dfrac{-0{,}43429 \cdot n}{\log (1-\alpha)}}{\log 2} - 1 = 7{,}53$$

$$(\alpha = 0{,}05,\ n = 19)$$

Dacă: $K_{exp} \leqslant K_\alpha$ — sistemul este stabil, iar dacă $K_{exp} > K_\alpha$ — sistemul este instabil.

Asupra valorilor din tabelele 1 și 2 s-a aplicat și testul mediei patratelor diferențelor succesive [5]. S-a calculat parametrul η_s cu ajutorul relației $\eta_s = \delta^2/s^2$ în care s^2 — abaterea-standard, iar δ^2 este media patratelor diferențelor succesive dată de relația:

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^{n-1} (y_{i+h} - y_i)^2/(n-1);\ h = 1$$

Decizia în acest caz se ia pe baza următoarelor criterii:

— dacă $\eta_{0.95} < \eta_{exp} < \eta_{0.05}$; sistemul analitic este stabil;

— dacă $\eta_{0.95} > \eta_{exp} > \eta_{0.99}$ — sistemul analitic are stabilitate dubioasă;

— dacă $\eta_{exp} \leqslant \eta_{0.99}$ sau $\eta_{exp} > \eta_{0.01}$ — sistemul analitic este instabil.

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabelul 7.

Tabelul 4

REZULTATELE VERIFICĂRII NORMALITĂȚII PARAMETRILOR CURBELOR DE CALIBRARE PRIN TESTUL MASSEY [3]

Component electrodic	Parametrul verificat x	Valoarea medie, $\bar{x}$	Abatere standard $\bar{\tau}$	D_{max}	D_{tab} (0,1; 19)	Concluzia	Decizia
Nitrat de violet de genţiană	E°	−87,68	1,37	0,116	0,136	$D_{max} < D_{tab}$	distribuţia este normală
	b	54,70	0,29	0,131	0,136	$D_{max} < D_{tab}$	distribuţia este normală
Nitrat de tetrafenilfosfoniu	E°	−28,73	1,64	0,121	0,136	$D_{max} < D_{tab}$	distribuţia este normală
	b	56,12	0,64	0,095	0,136	$D_{max} < D_{tab}$	distribuţia este normală
Nitrat de tetrafenilarsoniu	E°	−98,18	4,88	0,170	0,136	$D_{max} > D_{tab}$	distribuţia nu este normală
	b	51,40	1,12	0,093	0,136	$D_{max} < D_{tab}$	distribuţia este normală

Tabelul 5

EXEMPLU DE CALCUL PENTRU VERIFICAREA NORMALITĂȚII PRIN TESTUL MASSEY [3]

$x_{(i)} = E^\circ_{(i)}$	Frecvenţă de apariţie $f(i)$	Funcţia empirică de repartiţie $F_n(y_{(i)})$	$y_{(i)}$	Funcţia teoretică de repartiţie $\Phi(y_{(i)})$	D_i	Formule şi rezultate
−83,5	1	0,0526	−3,050	0,001	0,051	$\bar{x} = 87{,}68$
−86,0	2	0,1578	−1,220	0,112	0,045	$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n}(x_i - \bar{x})^2} = 1{,}37$
−87,5	7	0,5263	−0,131	0,449	0,077	$y_{(i)} = \frac{x_{(i)} - \bar{x}}{\hat{\sigma}}$
−88,0	3	0,6842	+0,233	0,591	0,093	$D_i = \lvert F(y_{(i)}) - \Phi(y_{(i)}) \rvert$
−88,5	2	0,7894	+0,598	0,722	0,067	$D_{max} = 0{,}116 < D_{0,1;\,19} = 0{,}136$
−89,0	3	0,9473	+0,963	0,831	0,116	Distribuţia este normală
−90,0	1	1,0000	+0,693	0,954	0,046	

Tabelul 6

VERIFICAREA STABILITĂȚII CU TESTUL LUNGIMII ITERAȚIILOR [4]

Component electrodic activ	Parametrul curbei de calibrare	Mediana	Şirul de iteraţii	K_{exp}	K_α	Decizia
Nitrat de violet de genţiană	E°	−88,5	− − − − − − − − + − − + − − − − − +	8	7,54	instabilitate
	b	54,9	− − − + − − − + − − − + − − − +	4	7,54	stabilitate
Nitrat de tetrafenilfosfoniu	E°	−29,0	− − − − + − − − + − − − − − + + +	5	7,54	stabilitate
	b	56,5	− − − − − − − − + − − − − + + − +	8	7,54	instabilitate

Tabelul 7

REZULTATELE OBȚINUTE CU TESTUL MEDIEI PATRATELOR DIFERENȚELOR SUCCESIVE

pc	Electrod cu component: violet de genţiană	
1	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 1,46 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
2	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 2,64 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
3	$\eta_{(0,95)} = 1,29 > \eta_{exp} = 1,14 > \eta_{(0,99)} = 1,02$	indoielnic
4	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 1,74 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
5	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 2,45 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
6	$\eta_{(0,95)} = 1,29 > \eta_{exp} = 1,03 > \eta_{(0,99)} = 1,02$	indoielnic
E°	$\eta_{(0,95)} = 1,29 > \eta_{exp} = 1,19 > \eta_{(0,99)} = 1,02$	indoielnic
b	$\eta_{(0,95j} = 1,29 < \eta_{exp} = 2,03 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
	Electrod cu component: sare de fosfoniu	
1	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 1,30 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
2	$\eta_{exp} = 1,01 < \eta_{(0,99)} = 1,02$	instabil
3	$\eta_{(0,95)} = 1,29 > \eta_{exp} = 1,64 > \eta_{(0,99)} = 1,02$	indoielnic
4	$\eta_{(0,95)} = 1,29 > \eta_{exp} = 1,27 > \eta_{(0,99)} = 1,02$	indoielnic
5	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 1,31 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
6	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 1,30 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
E°	$\eta_{(0,95)} = 1,29 < \eta_{exp} = 1,19 < \eta_{(0,05)} = 2,72$	stabil
b	$\eta_{(0,95)} = 1,29 > \eta_{exp} = 1,26 > \eta_{(0,99)} = 1,02$	indoielnic

Rezultatele tabelelor 6 şi 7 arată că electrodul cu component activ nitrat de violet de genţiană posedă pantă stabilă în timp dar ordonata la origine are stabilitate dubioasă. Concluzia coincide cu cea la care s-a ajuns într-o lucrare anterioară [7] prin aplicarea testului corelării seriale.

În privinţa electrodului cu component activ nitrat de tetrafenilfosfoniu, curbele de calibrare posedă ordonata la origine statistic stabilă şi panta cu stabilitate dubioasă. În cazul ambilor electrozi se impune deci stabilirea curbei de calibrare înaintea efectuării determinării nitratului prin potenţiometrie directă.

Bibliografie

1. HOPÎRTEAN, E., ŞTEFĂNIGĂ, E., LITEANU, C., Chem. Analiti (Varşovia) **21**, 1976, p. 867.
2. HOPÎRTEAN, E., ŞTEFĂNIGĂ, E., LITEANU, C., GUSAN, I., Rev. Chim. **27**, nr. 4, 1976, p. 346.
3. TIRON, M., Prelucrarea statistică şi informaţională a datelor de măsurare Ed. tehnică, Bucureşti, 1976, p. 439.
4. LITEANU C., RÎCĂ, I., Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor, Ed. „Scrisul românesc" Craiova 1979, p. 114.
5. LITEANU, C., RÎCĂ, I., Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor" Ed. „Scrisul românesc", Craiova, 1979, p. 115.
6. LITEANU, C., RÎCĂ, I., Prelucrarea informaţională a datelor de măsurare, Ed. tehnică, Bucureşti, 1976, p. 69.
7. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E., Z. Anal. Chem. **288**, 1977, p. 59.

Intrat în redacţie 19.V.1981.

recenzii

WINNACKER-KÜCHLER: Chemische Technologie. Band 5: Organische Technologie I. **Tehnologie chimică. Volumul 5: Tehnologie organică I.** Ediţia IV. Editori coordonatori H. Harnisch, R. Steiner şi K. Winnacker, 762 pag. 314 fig. şi 229 tabele.

Acest „manual-standard" al tehnologiei chimice apare într-o nouă ediţie, a patra, în şapte volume în editura Carl Hansen din München. De la apariţia ultimei ediţii în limba germană au trecut zece ani şi de la apariţia ediţiei în limba română 23 de ani, în care interval s-a produs o modificare în structura şi ponderarea problemelor de tehnologie chimică. Problemele privind asigurarea materiilor prime şi a energiei au determinat editura de a acorda volumului 5 al lucrării prioritate de editare. Volumul sub titlul de „Tehnologie organică. I" tratează foarte detaliat: exploatarea şi prelucrarea ţiţeiului, a gazului natural şi a cărbunilor, procedeele de înnobilarea cărbunilor, valorificarea chimică a lemnului şi a hidrocarburilor. Pe lîngă prezentarea stadiului actual al proceselor tehnologice enunţate s-a introdus şi un capitol nou „obţinerea pe cale microbiologică a materiilor prime chimice" care tratează procedeele de fabricaţie pentru etanol, acizi organici, acetonă/butanol, aminoacizi, biopolimeri, biogaz indicîndu-se pe scurt şi posibilităţile de producţie şi pentru alte produse.

Autorii au ţinut seama, în acest volum, de solicitările de actualitate impuse tehnologiei chimice privind protecţia mediului, securitatea instalaţiilor şi protecţia muncii, gospodărirea cît mai strînsă a consumului de energie şi a materiilor prime, cît şi extinderea şi diversificarea bazei de materii prime. Se analizează şi se preconizează măsuri de inginerie chimică care în viitoarele decenii ar putea determina şi schimba imaginea şi condiţiile tehnologiei chimice.

Pentru tratarea diferitelor domenii de profil s-a reuşit angrenarea unor specialişti de înaltă calificare.

Volumul se menţine la nivelul tehnic şi ştinţific al ediţiilor premergătoare putînd servi chimiştilor de toate profilele drept un auxiliar bine venit.

(Dx).

GHEORGHE BURGHELEA

Efectul inhibitor de coroziune al unor săruri cuaternare de amoniu derivate din acizi grași C_{12}—C_{18}

C.Z. 620.197.7

Sărurile cuaternare de amoniu obținute pe bază de acizi grași C_{12}—C_{18}, conținînd în structura lor radicali cian—etil, prezintă eficiența inhibitorilor de coroziune în mediu de acid clorhidric. Protecție anticorosivă optimă asigură sărurile cuaternare de amoniu, care conțin un radical alchilic cu 12 sau 18 atomi de carbon, în structura lor.

The quaternary ammonium salts obtained from C_{12}—C_{18}, fatty acids containing in their structure cyan—ethyl radicals are efficient corrosion inhibitors in hydrochloric acid medium. The optimum anticorrosive protection is provided by the quaternary ammonium salts containing a C_{12}—C_{18} alkyl radical in their structure.

Четвертичные соли аммония, полученные на основе жирных кислот C_{12} — C_{18}, содержащих в своей структуре радикалы циан-этил являются эффективными игибиторами коррозии в среде соляной кислоты. Оптимальную антикоррозионную защиту обеспечивают четвертичные соли аммония, которые содержат алкильный радикал с 12 или 18 углеродными атомами в своей структуре.

Dintre compușii organici folosiți pentru protecția anticorosivă a suprafeței metalelor utilizate în diverse medii corosive, se citează [1, 2]: alcoolii, aldehidele, cetonele, acizii grași, aminele, sărurile cuaternare de amoniu.

Proprietățile superficial-active ale sărurilor cuaternare de amoniu, precum și solubilitatea, biodegradabilitatea, conferă acestei clase de compuși posibilități de utilizare în diferite domenii. Folosirea sărurilor cuaternare de amoniu ca inhibitori de coroziune pentru protecția aliajelor fierului în medii acide formează obiectul unor lucrări apărute în literatura de specialitate [3—6].

În lucrare se prezintă rezultatele privind eficiența de protecție anticorosivă, în medii acide, a unor săruri cuaternare de amoniu, sintetizate [7] din acizii grași C_{12}—C_{18} proveniți din grăsimi tehnice, pe baza succesiunii de transformări: acizi grași naturali (fracțiunile C_{12}—C_{18}) → alchil (fracțiunile C_{12}—C_{18}) — nitrili → (di)-alchil (fracțiunile C_{12}—C_{18}) — amine → → (di) — alchil (fracțiunile C_{12}—C_{18}) — amine cianoetilate → săruri cuaternare de amoniu ale (di)-alchil (fracțiunile C_{12}—C_{18}) — aminelor cianoetilate.

Condiții experimentale și mod de lucru

Pentru determinarea vitezei de coroziune, în prezența sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate, și a eficienței acestora în cazul utilizării lor ca inhibitori de coroziune s-a folosit metoda măsurării volumului de hidrogen degajat, fără ca proba supusă coroziunii să fie scoasă din mediul de reacție [1, 8, 9].

Dr. ing. GHEORGHE BURGHELEA, Academia de studii economice — București.

Metoda se bazează pe reacția:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

Determinările s-au efectuat la temperatura de 20°C, prin măsurarea volumului de hidrogen degajat din reacție. Volumul de hidrogen s-a citit cu o precizie de 0,1 cm³. S-au utilizat pulbere de fier (OL 37) și acid clorhidric p.a., avînd o concentrație de 32%, care s-a diluat pînă la concentrația de 5%. Vitezele de coroziune s-au exprimat prin numărul de cm³ de hidrogen degajați din reacția de coroziune, raportați la timp. Pentru fiecare experimentare s-au folosit cîte 3 g pulbere de fier și 250 cm³ acid clorhidric 5%.

Mediul de reacție (soluția corosivă) este format din: HCl: 5,00%; H_2O: 93,70%; emulgator R: 0,30% și i-C_3H_7OH: 1,00%.

Pentru obținerea unor medii de reacție cît mai omogene, s-au dizolvat substanțele inhibitoare în alcool izopropilic și în emulgator R (Romopol), după care s-au amestecat sub o intensă agitare cu soluție de acid clorhidric.

Inhibitorii de coroziune s-au utilizat în concentrații de 500 și 2 000 p.p.m. În paralel s-a făcut și o probă-martor (fără inhibitor).

Pentru fiecare experimentare s-au înscris (fig. 1—4) în diagrame numărul de cm³ de hidrogen degajați. Se constată că viteza de coroziune exprimată prin volumul de hidrogen degajat în timp (cm³/h) are o variație liniară, pornind din origine. Pentru dreptele de coroziune se pot scrie ecuații de forma:

$$y = ax$$

în care:

y este volumul de H_2 degajat, cm³;
x — timpul, h;
a — panta dreptelor de coroziune, cm³/h.

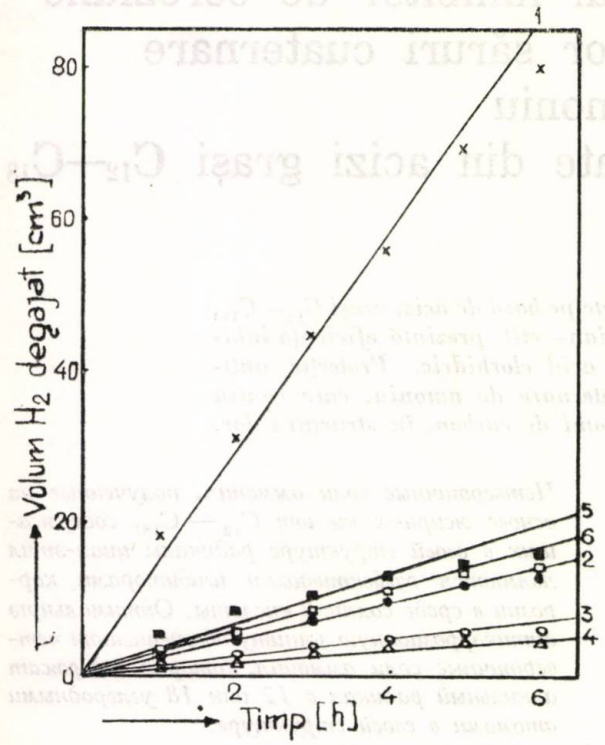


Fig. 1. Vitezele de coroziune în prezența sărurilor cuaternare de amoniu, la concentrația de 500 p.p.m.

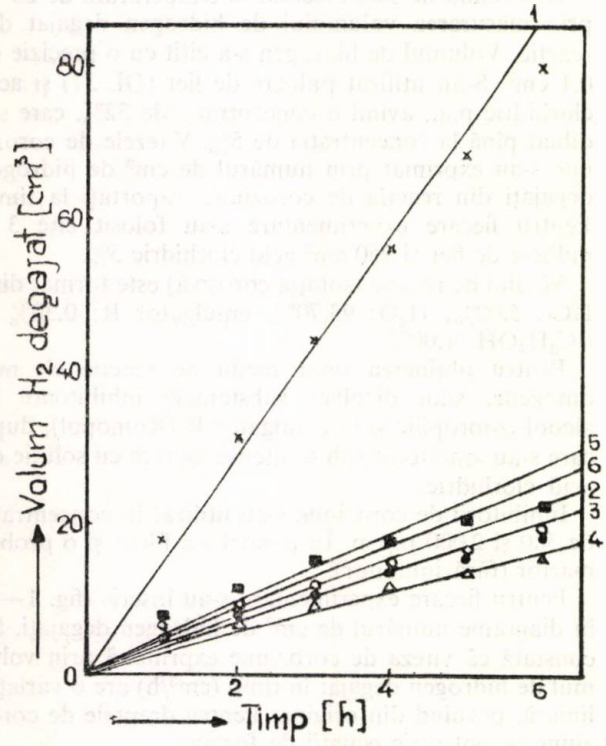


Fig. 2. Vitezele de coroziune în prezența sărurilor cuaternare de amoniu, la concentrația de 2000 p.p.m.

1 — probă-martor; *2* — bromură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil)amoniu; *3* — clorură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dicianetil-N-cloretilamoniu; *4* — clorură de N-alchil (fr.C_{12})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu; *5* — clorură de N, N -dialchil (fr.C_{12})-N-cianetil-N-cloretil-amoniu; *6* — clorură de N,N-dialchil (fr.C_{12})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu.

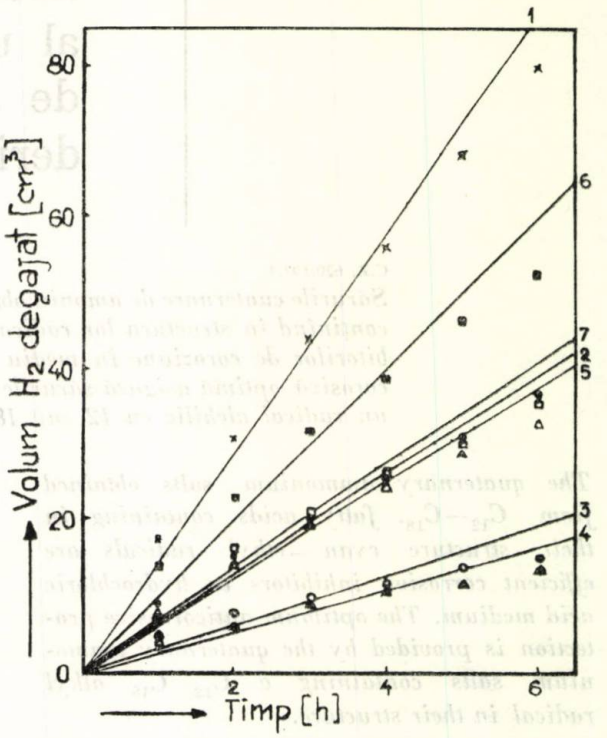


Fig. 3. Vitezele de coroziune în prezența sărurilor cuaternare de amoniu, la concentrația de 500 p.p.m.

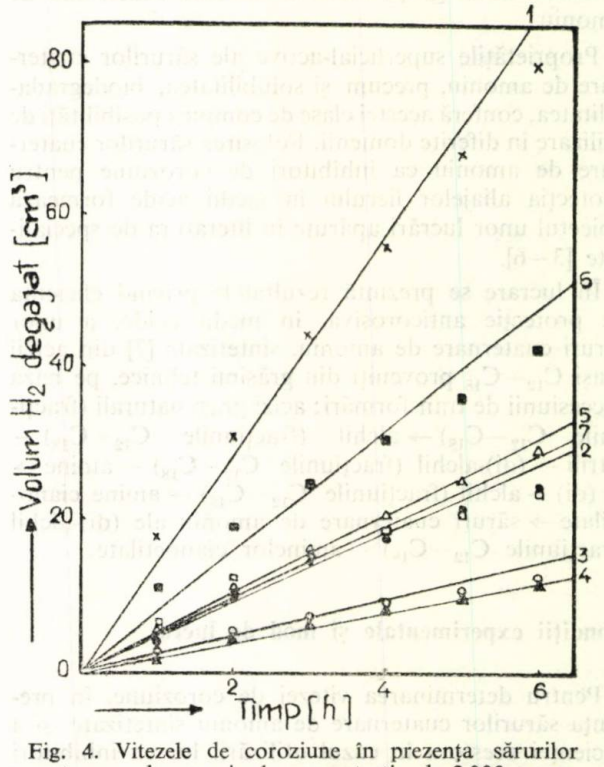


Fig. 4. Vitezele de coroziune în prezența sărurilor cuaternare de amoniu, la concentrația de 2 000 p.p.m.

1 — probă-martor; *2* — bromură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil)amoniu; *3* — clorură de N-alchil (fr.C_{18})-N,N-dicianetil-N-cloretilamoniu; *4* — clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu; *5* — bromură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-(1-brom-l-cianetil)amoniu; *6* — clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-cloretilamoniu; *7* — clorură de N,N-dialchil (fr.C_{18})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu.

Tabelul 1

EFECTUL INHIBITOR DE COROZIUNE AL UNOR SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU ÎN SISTEMUL Fe (OL 37) — HCl (5%) — H_2O (93,70%) — EMULGATOR R (0,30%) — izo-C_3H_7CH (1%) — INHIBITOR

Nr. crt.	Denumirea sării cuaternare de amoniu	Panta dreptei de coroziune $a = \frac{dy}{dx}$, cm³/h, la concentrații (p.p.m.) de:			Eficiența E, %, la concentrații (p.p.m) de:		
		0	500	2 000	0	500	2 000
1	Probă-martor	14,375	—	—	0	—	—
2	Bromură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil) amoniu	—	4,300	2,780	—	70,1	80,6
3	Clorură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dicianetil-N-cloretilamoniu	—	3,400	1,200	—	76,3	90,9
4	Clorură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu	—	2,750	0,825	—	80,9	94,2
5	Clorură de N,N-dialchil (fr.C_{12})-N-cianetil-N-cloretilamoniu	—	4,700	3,250	—	67,3	77,3
6	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{12})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu	—	4,325	2,750	—	69,2	80,9

Tabelul 2

EFECTUL INHIBITOR DE COROZIUNE AL UNOR SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU ÎN SISTEMUL Fe (OL 37) — HCl (5%) — H_2O (93,70%) — EMULGATOR R (0,30%) — izo-C_3H_7OH (1%)-INHIBITOR.

Nr. crt.	Denumirea sării cuaternare de amoniu	Panta dreptei de coroziune $a = \frac{dy}{dx}$, cm³/h, la concentrații (p.p.m) de:			Eficiența, E%, la concentrații (p.p.m.) de:		
		0	500	2 000	0	500	2 000
1	Probă-martor	14,375	—	—	0	—	—
2	Bromură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cian-etil)amoniu	—	6,600	4,675	—	54,1	67,5
3	Clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-cloretilamoniu	—	3,250	2,375	—	77,3	83,4
4	Clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu	—	2,750	2,000	—	80,2	86,1
5	Bromură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-(1-brom-1-cianetil) amoniu	—	6,250	4,100	—	57,2	71,5
6	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-cloretilamoniu	—	10,000	7,950	—	30,3	44,7
7	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu	—	6,800	4,750	—	52,7	66,7

Prin introducerea valorilor experimentale obținute și înscrise în figurile 1—4, în ecuația menționată s-au calculat pantele dreptelor de coroziune.

Valorile pantelor dreptelor de coroziune atît în absența inhibitorilor (proba martor), cît și în prezența acestora, la concentrațiile de 500 și 2 000 p.p.m., sînt date în tabelele 1 și 2. Aceste valori au servit la determinarea efectului inhibitor de coroziune, exprimat prin E = eficiență (evidențiată de asemenea, în tabelele 1 și 2), calculată cu formula:

$$E\% = \frac{a_m - a_x}{a_m} \cdot 100$$

în care:

a_m este panta dreptei de coroziune corespunzătoare probei-martor;

a_x — panta dreptei corespunzătoare substanței studiate.

Rezultate și discuții

S-au sintetizat 11 săruri cuaternare de amoniu, primele 5 (tabelul 1) pe bază de acizi grași proveniți din ulei de cocos, cu predominanța acizilor C_{12} (notate în lucrare: fracțiunea C_{12}) și ultimele 6 (tabelul 2) pe bază de acizi grași proveniți din grăsimi tehnice indigene (seu de bovine), cu predominanța acizilor C_{18} (notate în lucrare: fracțiunea C_{18}).

Din analiza datelor înscrise în figurile 1—4 și tabelele 1—2 se constată următoarele:

— sărurile cuaternare de amoniu conținînd 12—18 atomi de carbon în radicalul alchilic (fracțiunile C_{12} și C_{18}) din structura lor prezintă proprietăți de inhibitor de coroziune în mediu de HCl 5% în apă;

— eficiența de inhibitori de coroziune a sărurilor cuaternare de amoniu (fracțiunea C_{12} sau C_{18}) crește cu concentrația de inhibitor în mediul corosiv;

— eficiență optimă de inhibitor de coroziune prezintă sărurile cuaternare de amoniu cu un radical alchilic de 12 sau 18 atomi de carbon, care asigură o protecție anticorosivă de 85—95%.

Concluzii

Sărurile cuaternare de amoniu obținute pe bază de acizi grași C_{12}—C_{18}, conținînd în structura lor radicali cianetil, prezintă eficiențe optime de inhibitori de coroziune în mediu de acid clorhidric. Protecție anticorosivă optimă asigură sărurile cuaternare de amoniu care conțin un radical alchilic cu 12 sau cu 18 atomi de carbon, în structura lor.

Bibliografie

1. DRIMUȘ, I. și LUPU, A., Rev. Chim., 28, nr. 11, 1977, p. 1073.
2. LUPU, A., ANGHEL, M., POPESCU, P. și SPILIADIS, V., Rev. Chim., 31, 2, 1980, p. 179.
3. CONE, C. S., Mat. protection, 9, nr. 7, 1970, p. 32.
4. MEAKINS, R. L., Britt. Corros. J., 6, nr. 3, 1971, p. 111.
5. FEDOROV, I. V., MISKIDZIAN, S. P., PINUS, A. M. și UZLIUK, M. V., Zascita Metal., 7, nr. 1, 1971, p. 73.
6. ARAMAKI, K. și KATSURAGAWA, S., Denki Kagaku Oyoby Kogyo Butsur Kagaku, 47, nr. 7, 1979, p. 428; Chem. Abstr., 91, 1979, 183854 c.
7. BURGHELEA, GH., Teză de doctorat, Institutul politehnic—București, 1979.
8. DRIMUȘ, I., ILIUȚĂ, I. și LUPU, A., Rev. Chim. 28, nr. 9, 1977, p.875.
9. CONSTANTINESCU, A. și BURICATU, A., Rev. Chim., 27, nr. 7, 1976, p. 631.

Intrat în redacție: 10. IX. 1980

RADU I. IATAN
ŞERBAN G. PETEU

Transportul materialelor poligranulare prin vibraţii: regimuri cinematice

C.Z. 621.86.

În lucrare se prezintă un studiu original al regimurilor cinematice ale transportoarelor vibratoare pentru materialele poligranulare. Pentru aceasta, se iau în considerație parametrii funcționali ai utilajului considerat și se studiază comportarea mișcării unei particule de material în lungul jgheabului. Se determină, în acest mod, zonele preferențiale ale regimurilor de funcționare pentru obținerea unui debit maxim de material granular transportat, concomitent cu protejarea spectrului granulometric al acestuia. Prin determinarea înălțimii relative la care se ridică particulele în timpul microsalturilor, se dau indicații utile pentru alegerea distanței dintre suprafața jgheabului vibrant și carcasa superioară de protecție a mediului înconjurător împotriva noxelor care s-ar produce în timpul procesului de transport. Exemplificarea rezultatelor teoretice obținute în lucrare se face pe un caz particular dat.

An original study on the kinematic regimes of the vibrating conveyers for polygranular materials is presented. The operating parameters of the equipment are taken into account and it is studied the movement behaviour of a particle along the trough. In this way, there are determined the preferential areas of the operating conditions to obtain a maximum flowrate of transported granular material simultaneously with the protection of its granulometric spectrum. By determining the relative height reached by the particles during the microjumps, useful indications are given for selecting the distance between the surface of the vibrating through and the upper casing for the environment protection against the noxious materials which may be produced during the transportation process. The exemplification of the theoretical results obtained in the paper is done on a given special case.

В работе описано изучение кинематических режимов вибрационных транспортеров для полигранулярных материалов. С этой целью принимаются во внимание функциональные паразмеры изучаемого аппарата и исследуется движение одной частицы материала вдоль желоба. Таким образом определяются преференциальные зоны остатков функционирования с целью обеспечения максимального прохода транспортируемого гранулярного материала, одновременно сохраняя гранулометрический спектр. Определение относительной высоты на которую поднимаются частицы при микропрыжках способствует выбору расстояния между поверхностью вибрационного желоба и верхним кожухом защиты окружающей среды от вредных веществ, которые выделялись бы в процессе транспорта. Теоретические результаты, выведенные в работе прилагаются к определенному частному случаю.

Transportoarele prin vibraţii (vibrotransportoarele) care fac obiectul prezentei lucrări sînt utilaje cu o largă utilizare pentru o serie de operaţii, ca: alimentare, dozare-cîntărire, cernere, răcire sau încălzire-uscare, concomitent cu transportul materialului poligranular util. Tot ca domenii de utilizare a vibrotransportoarelor se mai pot enumera:

a) distribuirea substanţei (substanţelor) de impregnare pe suprafeţe textile, înainte de calandrare;

b) distribuirea de talc pe produsele din cauciuc;

c) alimentarea centrifugelor pentru obţinerea PVC-ului umed;

d) alimentarea valţurilor, concasoarelor, morilor (care necesită un debit constant, dar, din considerente practice, reglabil);

e) alimentarea concomitentă a consumatorilor din industria chimică (de exemplu duze de filatură cu material plastic granulat, maşini pentru fabricat tablete cu amestec de substanţe active etc.);

Dr. ing. RADU I. IATAN Institutul politehnic — Bucureşti, Facultatea de mecanică.
Ing. ŞERBAN G. PETEU, Intreprinderea de aparate şi utilaje pentru cercetare (IAUC) — Bucureşti.

f) dozarea nisipului și a pietrișului, în proporții bine determinate, pentru obținerea betonului;

g) presărarea de zahăr (sau de sare) pe produsele făinoase, în industria alimentară;

h) repartizarea componentelor, la cuptorul de topire, pentru obținerea sticlei etc.

Majoritatea vibrotransportoarelor sînt utilaje cu mișcări unidirecționale, compuse dintr-un canal (jgheab, tub etc.) susținut elastic de tampoane de cauciuc, de arcuri lamelare, de arcuri elicoidale etc. și antrenate de un sistem de acționare (mecanism bielă-manivelă, arbori cu mase excentrice, cilindri pneumatici sau hidraulici, electromagneți).

Întregul ansamblu de particule de material (sau piese de mici dimensiuni) se deplasează spre înainte (spre evacuare), prin microsalturi datorite vibrațiilor imprimate jgheabului. În cazul unei proiectări adecvate, lunecarea materialului spre înapoi (spre alimentare) este împiedicată [1].

Pentru a studia mișcarea materialului pe jgheabul vibrotransportorului, se va analiza, în continuare, comportarea unei particule, funcție de parametrii de regim ai utilajului.

Durata saltului particulei

Avînd în vedere figura 1 și considerînd un transportor cu canal orizontal, căruia i se imprimă vibrații simple, sinusoidale, sub forma

$$s_j = a(1 - \cos 2\pi ft), \tag{1}$$

se obțin componentele orizontale și verticale ale unui punct aparținînd jgheabului

$$x_j = s_j \cdot \cos\beta = a(1 - \cos 2\pi ft)\cos\beta;$$
$$y_j = s_j \cdot \sin\beta = a(1 - \cos 2\pi ft)\sin\beta. \tag{2}$$

Canalul vibrator, cu suprafața inferioară orizontală, este rezemat pe lamele elastice și acționat pe direcția A (perpendicular pe direcția lamelelor elastice), de către un dispozitiv de vibrare.

O particulă de material solid, aflată pe jgheab, se va mișca solidar cu acesta pînă cînd accelerația $\ddot{y}_j$ devine cel puțin egală cu accelerația gravitației g. Dacă accelerația $\ddot{y}_j$ devine mai mare decît g, atunci particula de material părăsește suprafața jgheabului și execută un salt, condiționat de intensitatea forțelor ce o solicită și de poziția în care a părăsit suprafața jgheabului. Pentru a nu complica tratarea problemei este

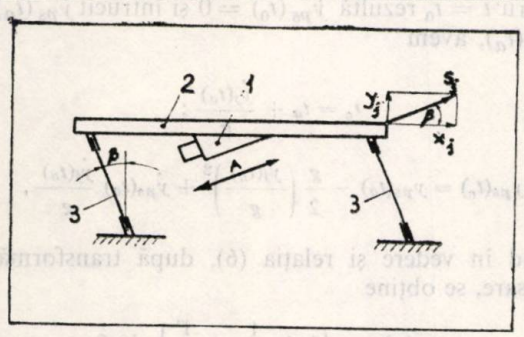


Fig. 1. Reprezentarea schematică a unui transportor vibrator, rezemat pe lamele elastice:
1 — dispozitiv de producere a vibrațiilor; *2* — jgheab; *3* — lamele elastice; *A* — direcția oscilațiilor forțate.

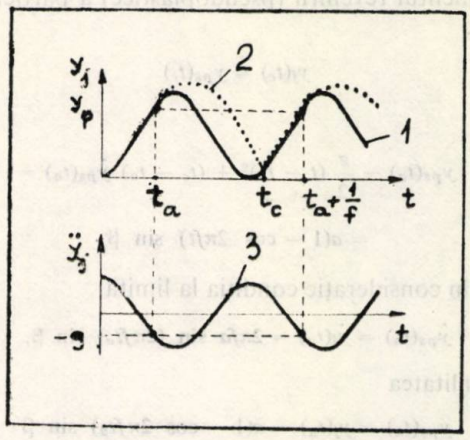


Fig. 2. Calculul timpului de aruncare a particulei de material:
1 — traiectoria punctelor jgheabului; *2* — traiectoria particulei de material în timpul saltului; *3* — variația valorilor accelerației punctelor jgheabului.

necesar ca lunecarea dintre particulă și jgheab, frecările interne și rezistențele aerodinamice să fie, în acest caz, neglijabile [2].

Intervalul de timp dintre „punctul mort inferior" și începutul aruncării particulei rezultă din condiția

$$\ddot{y}_j(t_a) = \ddot{s}_j(t_a)\sin\beta = -g \tag{3}$$

și are expresia

$$t_a = \frac{1}{2\pi f}\arccos\left(-\frac{g}{4\pi^2 af^2\sin\beta}\right). \tag{4}$$

Se constată, în acest mod, că începutul saltului particulei depinde de amplitudinea mișcării, de frecvența oscilațiilor și de unghiul de înclinare, față de verticală, al lamelelor.

Notînd cu

$$\Gamma = \frac{\ddot{y}_{j\max}}{g} = \frac{4\pi^2 af^2\sin\beta}{g}, \tag{5}$$

factorul de separare a particulei de jgheab (indice de aruncare), relația (4) devine

$$t_a = \frac{1}{2\pi f}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right). \tag{6}$$

Pentru cazul limită $\Gamma = 1$ rezultă $t_a = \frac{1}{2f}$, moment în care jgheabul se află la „punctul mort superior" și componenta verticală a vitezei $\dot{y}_j(t_a)$ este nulă. Este clar, deci, că momentul de desprindere a particulei coincide cu momentul de ciocnire cu jgheabul, la revenire pe suprafața acestuia (salt nul). Pentru $\Gamma < 1$, materialul granular rămîne în contact cu jgheabul pe parcursul unei perioade de vibrație. Presupunînd că viteza particulei în momentul desprinderii de pe suprafața jgheabului este egală cu viteza acestuia, se poate calcula timpul t_c (fig. 2).

Componentele mișcării particulei se prezintă sub forma

$$\ddot{y}_{ps} = -g;$$
$$\dot{y}_{ps} = -g(t - t_a) + \dot{y}_{ps}(t_a); \tag{7}$$
$$y_{ps} = -\frac{g}{2}(t - t_a)^2 + (t - t_a)\dot{y}_{ps}(t_a).$$

În momentul revenirii (pseudoplastice) a particulei pe jgheab,

$$y_j(t_c) = y_{ps}(t_c) \tag{8}$$

sau

$$y_{ps}(t_a) - \frac{g}{2}(t - t_a)^2 + (t_c - t_a)\,\dot{y}_{ps}(t_a) = a(1 - \cos 2\pi ft)\,\sin\beta. \tag{9}$$

Luînd în considerație condiția la limită

$$\dot{y}_{ps}(t_a) = \dot{y}_j(t_a) = 2\pi fa\,\sin(2\pi ft_a)\,\sin\beta, \tag{10}$$

din egalitatea

$$y_{ps}(t_a) = y_j(t_a) = a(1 - \cos 2\pi ft_a)\,\sin\beta$$

rezultă, avînd în vedere și relațiile (6), (9) și (7),

$$\Gamma\cos 2\pi ft_c - 2\pi^2 f^2 t_c^2 + \left[2\pi f\sqrt{\Gamma^2 - 1} + 2\pi f \arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right)\right] t_c - \frac{1}{2}\arccos^2\left(-\frac{1}{\Gamma}\right) - \sqrt{\Gamma^2 - 1}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right) + 1 = 0. \tag{11}$$

Valorile timpilor t_a și t_c depind de valoarea indicelui de aruncare Γ, diferența dintre ele — durata saltului — fiind [6]

$$t_s = t_c - t_a = \frac{n}{f}, \tag{12}$$

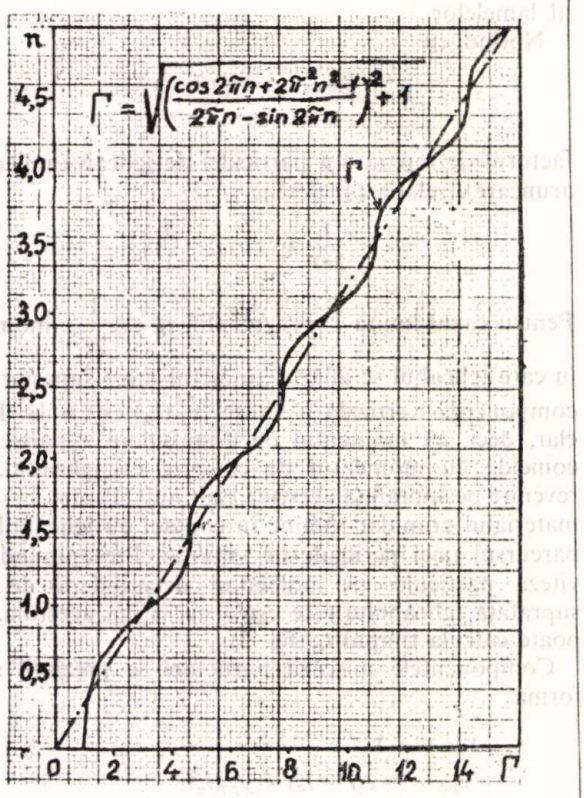


Fig. 3. Variația valorilor numărului n în funcție de cele ale indicelui de aruncare Γ.

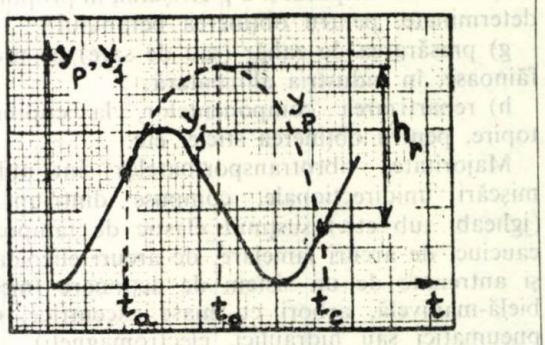


Fig. 4. Definirea înălțimii relative h_r.

unde:

$$n \geqslant 0,\ n \in \mathrm{N}.$$

Introducînd pe (12) în (11) rezultă, după transformările corespunzătoare,

$$\Gamma = \left[\left(\frac{\cos 2\pi n + 2\pi^2 n^2 - 1}{2\pi n - \sin 2\pi n}\right)^2 + 1\right]^{0,5}. \tag{13}$$

În figura 3 este reprezentată variația valorilor lui n pentru diferite valori ale indicelui de aruncare Γ. Se constată ușor că pentru $n = 1$ (cînd începutul aruncării și momentul ciocnirii sînt decalate cu o perioadă $T = 1/f$, durata saltului particulei de material) rezultă $\Gamma = 3{,}3$.

Pentru transportul materialului în condiții optime de protejare a spectrului granulometric, este utilă cunoașterea înălțimii relative h_r, conform figurii 4, corelată cu componenta verticală a vitezei particulei sub forma

$$\dot{y}_{ps}(t_c) = \sqrt{2gh_r}. \tag{14}$$

La momentul t_0 particula atinge punctul de înălțime maximă, astfel încît se pot scrie relațiile

$$h_r = y_{ps}(t_0) - y_{ps}(t_c);$$

$$y_{ps}(t_c) = y_j(t_c);$$

$$y_{ps} = y_{ps}(t_a) - \frac{g}{2}(t - t_a)^2 + (t - t_a)\,\dot{y}_{ps}(t_a); \tag{15}$$

$$\dot{y}_{ps} = g(t - t_a) + \dot{y}_{ps}(t_a).$$

Pentru $t = t_0$ rezultă $\dot{y}_{ps}(t_0) = 0$ și întrucît $\dot{y}_{ps}(t_a) = \dot{y}_j(t_a)$, avem

$$t_0 = t_a + \frac{\dot{y}_j(t_a)}{g};$$

$$y_{ps}(t_0) = y_{ps}(t_a) - \frac{g}{2}\left(\frac{\dot{y}_j(t_a)}{g}\right)^2 + \dot{y}_{ps}(t_a)\frac{\dot{y}_j(t_a)}{g}.$$

Avînd în vedere și relația (6), după transformările necesare, se obține

$$y_{ps}(t_0) = a\left(1 + \frac{1}{2\Gamma} + \frac{\Gamma}{2}\right)\sin\beta. \tag{16}$$

În momentul impactului

$$y_{ps}(t_c) = y_j(t_c) = a(1 - \cos 2\pi ft_c)\,\sin\beta$$

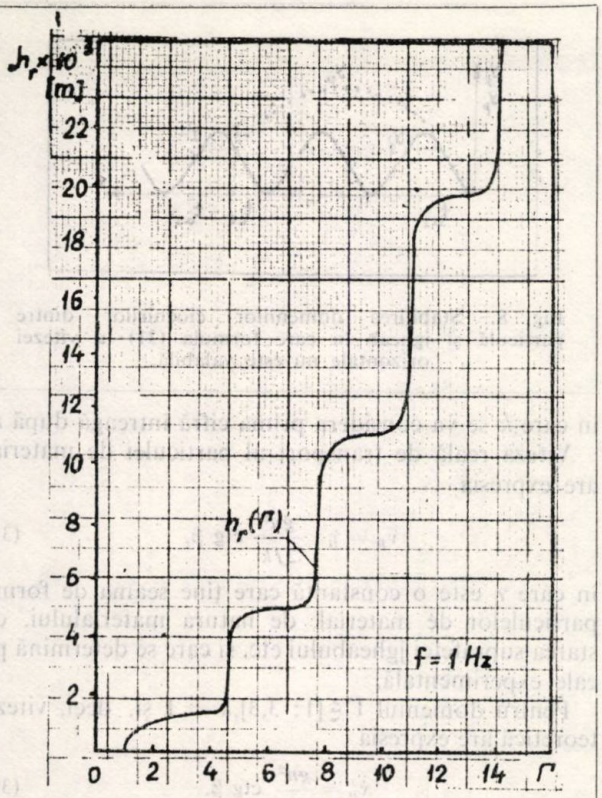


Fig. 5. Variația valorilor înălțimii relative h_r în funcție de diferite valori ale indicelui de aruncare Γ, în cazul particular $f = 1$ Hz.

sau

$$y_{ps}(t_c) = a\left\{1 - \cos 2\pi\left[\frac{1}{2\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right) + n\right]\right\}\sin\beta. \quad (17)$$

Substituind expresiile (17) și (16) în relația (15) rezultă

$$h_r = a\left\{\frac{1}{2\Gamma} + \frac{\Gamma}{2} + \cos 2\pi\left[\frac{1}{2\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right) + n\right]\right\}\sin\beta \quad (18)$$

sau

$$h_r = \frac{g\Gamma}{4\pi^2 f^2}\left\{\frac{1}{2\Gamma} + \frac{\Gamma}{2} + \cos 2\pi\left[\frac{1}{2\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right) + n\right]\right\}. \quad (19)$$

În figura 5, cu titlu de exemplu, se prezintă variația valorilor înălțimii relative h_r în funcție de diferite valori ale indicelui de aruncare Γ, pentru $f = 1$ Hz. Dacă trebuie calculată înălțimea relativă pentru altă frecvență $f_1 \neq 1$ Hz, atunci valoarea lui h_r, obținută din diagramă, se va împărți cu pătratul valorii frecvenței respective f_1.

Din ecuația (14), în momentul impactului particulei de material, rezultă viteza verticală a acesteia:

$$\dot{y}_{ps}(t_c) = \frac{g}{\pi f}\left\{\frac{1}{4} + \frac{\Gamma^2}{4} + \right.$$

$$\left. + \frac{\Gamma}{2}\cos 2\pi\left[\frac{1}{2\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right) + n\right]\right\}^{0,5}, \quad (20)$$

componenta verticală a vitezei jgheabului, în același moment, având expresia

$$\dot{y}_j(t_c) = 2\pi f a \sin 2\pi f t_c \sin\beta. \quad (21)$$

Din relațiile (21), (6) și (12) se obține

$$\dot{y}_j(t_c) = 2\pi f a \sin 2\pi\left[\frac{1}{2\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma}\right) + n\right]\sin\beta \quad (22)$$

Ecuațiile (20) și (22), pentru cazul particular $f = 1$ Hz, permit calcularea sumei $\dot{y}_{ps}(t_c) + \dot{y}_j(t_c)$ reprezentată în figura 6 printr-o curbă care indică posibilitatea *protejării* materialului poligranular în funcție de coeficientul de salt Γ. Pentru orice frecvență diferită de 1 Hz, valoarea de pe diagramă nu mai corespunde, urmînd să se facă calculul adecvat, cu utilizarea relațiilor (20) și (22). Din figura 6 reiese că este posibil vibrotransportul materialului chiar la coeficienți de salt mai mari. De exemplu, la un vibrotransportor cu $\Gamma = 2{,}5$, energia de șoc este egală cu cea eliberată pentru cazurile $\Gamma = 4{,}9$ sau $\Gamma = 7{,}9$.

În cele ce urmează se va deduce o formulă pentru calculul vitezei de transport al materialului granular, valabilă pentru decalaje ale contactului cu suprafața jgheabului de una sau de mai multe perioade. În această situație se presupune că particula de material se desprinde de canalul transportorului la momentul t_a, cu viteza $\dot{y}_j(t_a)$ și revine în contact cu acesta după $(k - 1)$ perioade plus t_a, ca după k perioade să fie din nou aruncată. Se consideră, totodată, că ciocnirea particulei cu jgheabul este de natură plastică.

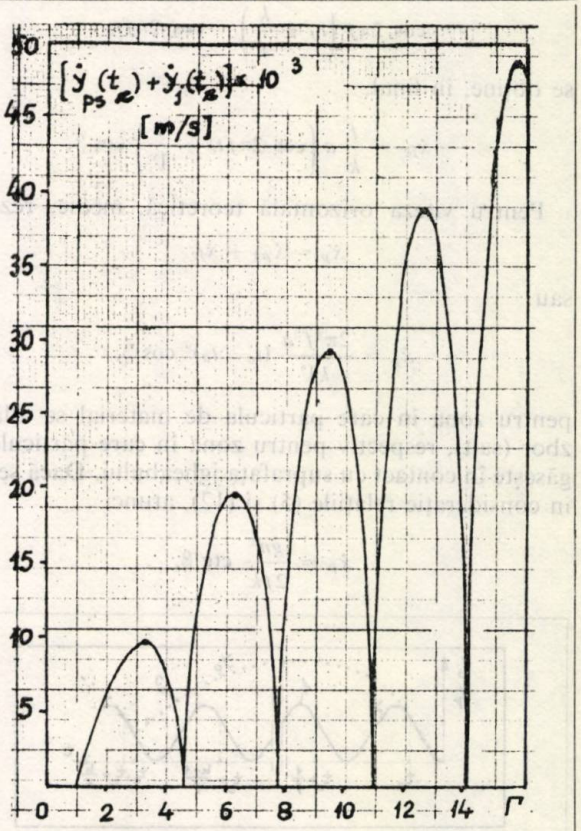


Fig. 6. Reprezentarea variației valorii sumei $\dot{y}_{ps} + \dot{y}_j$ a componentelor verticale ale vitezelor particulei cu jgheabul, în funcție de coeficientul de salt Γ, pentru momentul t_c.

Expresia vitezei de transport

Admiţînd ipotezele exprimate anterior, timpul total dintre două aruncări succesive ale particulei de material este egal cu

$$t_{ta} = \frac{k}{f}, \tag{23}$$

unde k are valori întregi, pozitive.

Componenta orizontală a vitezei particulei de material este constantă pe toată durata saltului şi are expresia

$$\dot{x}_{ps} = \dot{x}_j(t_a)\frac{t_s f}{k} \tag{24}$$

unde

$$\dot{x}_j(t_a) = 2\pi f a \sin 2\pi f t_a \cos\beta. \tag{25}$$

Ţinînd seama de relaţiile (6) şi (23), egalitatea (25) ia forma

$$\dot{x}_{ps} = \frac{2\pi f^2 a}{k}\sqrt{1-\frac{1}{\Gamma^2}}\, t_s \cos\beta. \tag{26}$$

După ciocnirea plastică, în continuare particula se va deplasa cu viteza jgheabului, odată cu acesta. Componenta orizontală a vitezei pentru domeniul de contact al particulei cu jgheabul are expresia (fig. 7)

$$\dot{x}_{jc} = \left[\dot{x}_j\left(t_a + \frac{k}{f}\right) - \dot{x}_j(t_c)\right]\frac{f}{k} \tag{27}$$

sau, avînd în vedere că

$$\cos 2\pi f\left(t_a + \frac{k}{f}\right) = \cos 2\pi f t_a$$

se obţine, în final,

$$\dot{x}_{jc} = \frac{f}{k}a\left(\cos 2\pi f t_c + \frac{1}{\Gamma}\right)\cos\beta. \tag{28}$$

Pentru viteza orizontală teoretică, medie, rezultă

$$\dot{x}_p = \dot{x}_{ps} + \dot{x}_{jc} \tag{29}$$

sau

$$\dot{x}_p = \frac{2\pi^2 f^3 a}{k\Gamma}(t_c - t_a)^2 \cos\beta, \tag{30}$$

pentru zona în care particula de material se află în zbor (salt), respectiv pentru zona în care particula se găseşte în contact cu suprafaţa jgheabului. Dacă se iau în consideraţie relaţiile (5) şi (12), atunci

$$\dot{x}_p = \frac{gn^2}{2fk}\operatorname{ctg}\beta, \tag{31}$$

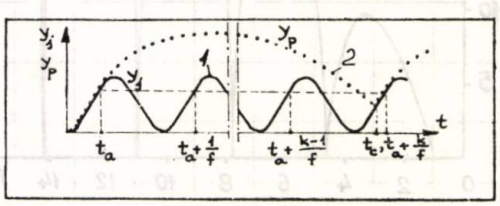


Fig. 7. Stabilirea expresiei componentei orizontale a vitezei particulei de material:
1 — traiectoria punctelor jgheabului; *2* — traiectoria particulei în zbor.

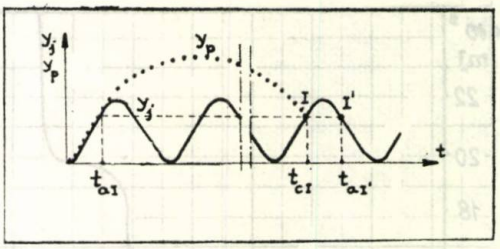


Fig. 8. Stabilirea domeniilor ciocnirilor dintre particulă şi jgheab în care formula (31) a vitezei orizontale nu este valabilă.

în care k se va considera prima cifră întreagă după n.

Viteza reală de transport al particulei de material are expresia

$$v_p = \eta \cdot \frac{gn^2}{2fk}\operatorname{ctg}\beta, \tag{32}$$

în care η este o constantă care ţine seama de forma particulelor de material, de natura materialului, de starea suprafeţei jgheabului etc. şi care se determină pe cale experimentală.

Pentru domeniul $\Gamma \in [1;\ 3{,}3], k = 1$ şi, deci, viteza teoretică are expresia

$$\dot{x}_p = \frac{gn^2}{2f}\operatorname{ctg}\beta. \tag{33}$$

Deoarece s-a presupus existenţa unui şoc perfect plastic, materialul trebuie să „preia" imediat (instantaneu) viteza jgheabului. Prin urmare, din domeniul de valabilitate al formulei vitezei trebuie excluse situaţiile în care materialul se desprinde de jgheab înainte de a-i prelua viteza. Aceste domenii încep întotdeauna acolo unde momentul impactului este întîrziat cu o perioadă (sau cu un multiplu întreg) faţă de momentul începutului aruncării particulei [3, 4]. În figura 8 este reprezentat un salt la care decalajul (menţionat anterior) este un multiplu întreg de perioadă. În punctul de impact I — figura 8 — componenta verticală a acceleraţiei jgheabului a atins deja valoarea negativă a acceleraţiei gravitaţiei. Pentru toate microsalturile care se termină în zona I—I' este valabilă inegalitatea $\ddot{y}_j \leqslant -g$. Deoarece (în acest domeniu) în condiţiile ipotezelor simplificatoare enunţate nu se poate atribui granulei solide o componentă orizontală a vitezei, aceasta va executa salturi verticale, fără deplasarea sa în direcţia de transport, pînă cînd va reveni în contact cu suprafaţa jgheabului vibrator, adică $\ddot{y}_j > -g$. Caracteristic domeniului cu $\Gamma \in [1;\ 3{,}3]$ este existenţa mişcării periodice complete a materialului transportat. Pentru $\Gamma > 3{,}3$, se ajunge, în anumite condiţii, la un proces neperiodic de transport. În figura 9 este reprezentat un microsalt cu indicele $\Gamma = 3{,}3$ — rezonanţă statică — [1] şi un altul cu $\Gamma > 3{,}3$. Presupunînd componentele orizontale ale vitezei de aruncare egale (valoric) în ambele situaţii, timpul dintre două aruncări succesive este dublu (în fig. 9, b), deci componenta vitezei medii este de două ori mai mică.

Componenta orizontală medie a vitezei de aderenţă a particulei este, pentru domeniul neperiodic,

$$\left[x_j\left(t_a + \frac{2}{f}\right) - x_j(t_c)\right]\frac{f}{2} \leqslant 0. \tag{34}$$

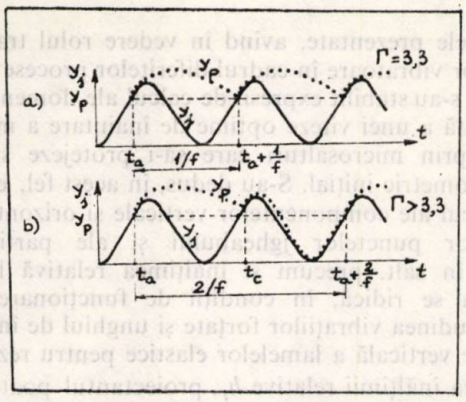


Fig. 9. Traiectorii parcurse de particule pentru $\Gamma = 3{,}3$ şi $n = 1$ (*a*) respectiv $\Gamma > 3{,}3$ şi $n > 1$ (*b*).

Ca urmare a neperiodicităţii transportului materialului, avansul acestuia în lungul jgheabului scade substanţial, conducînd la reducerea valorii debitului de material granular transportat. Iată de ce pentru practica de proiectare cunoaşterea domeniilor menţionate prezintă o importanţă majoră. Din acest motiv mai departe se vor determina valorile pentru n şi pentru Γ, corespunzătoare domeniului de transport neperiodic.

Conform egalităţii (12) şi avînd în vedere reprezentarea din figura 8, se obţine

$$t_{cI} = t_{aI} + \frac{n^*}{f}, \tag{35}$$

în care n^* reprezintă valoarea întreagă a lui n, şi

$$t_{cI'} = t_{aI'} + \frac{n^{**}}{f}. \tag{36}$$

Întrucît se poate scrie cu suficientă exactitate, $t_{cI} = t_{cI'}$, atunci $t_{cI'} = t_{aI} + n^{**}/f$. Pentru zona I—I' poate fi scris, în acest mod (fig. 10).

$$\frac{1}{if} = 2\left(\frac{1}{2f} - t_{aI}\right) \tag{37}$$

sau, luînd în consideraţie pentru t_{aI} o expresie similară cu (6), se obţine în final

$$i = \left[1 - \frac{1}{\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma_{n^*}}\right)\right]^{-1}, \tag{38}$$

în care cu $1/i$ s-a notat mărimea domeniului neperiodic, iar cu Γ_{n^*} indicele de salt corespunzător lui n^*. În acest fel, din egalitatea (37) rezultă

$$n^{**} = n^* + 1 - \frac{1}{\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma_{n^*}}\right). \tag{39}$$

Relaţia (34) a vitezei de aderenţă a particulei este valabilă în domeniul $n^{**} - \frac{1}{\pi}\arccos\left(-\frac{1}{\Gamma_{n^*}}\right) \leqslant n \leqslant n^{**}$. Pentru valori destul de mari ale lui n^*, $\arccos(-1/\Gamma_{n^*}) \approx \pi/2$ şi deci domeniul de valabilitate a relaţiei (34), pentru acest caz, devine $n \in [n^{**} - 0{,}5;\ n^{**}]$.

Aplicaţie

Pentru aplicarea rezultatelor teoretice obţinute anterior, se consideră un transportor vibrator cu oscilaţii de amplitudine cunoscută şi, de asemenea, valoarea unghiului β sub care sînt înclinate lamelele elastice de rezemare. În această situaţie, pentru determinarea regimurilor cinematice (corespunzătoare cazului considerat), se procedează în modul următor:

a) Cu ajutorul formulei (13), pentru $n = k = 1, 2, 3, 4, \ldots$, se determină valorile corespunzătoare ale indicelui de aruncare $\Gamma_k = 3{,}30; 6{,}36; 9{,}48; 12{,}61; \ldots$. Aceleaşi valori pot fi determinate folosind şi diagrama din figura 3, constituind, totodată, şi marginile inferioare ale intervalelor în care formula (31) a vitezei orizontale a particulei de material nu este valabilă.

b) Se calculează, pentru fiecare valoare $k = 1, 2, 3, 4, \ldots$, valorile $n^{**} = 1 + k - \frac{1}{\pi}\arccos(-1/\Gamma_k)$, unde Γ_k a fost determinat anterior. Rezultă, astfel, $n^{**} = 1{,}40; 2{,}45; 3{,}466; 4{,}475; \ldots$

c) Pentru valorile n^{**} calculate la punctul b) se determină din figura 3 valorile corespunzătoare pentru indicele de salt $\Gamma_{n^{**}} = 4{,}60; 7{,}79; 10{,}94; 14{,}10; \ldots$, care constituie, în acelaşi timp, marginile superioare ale intervalelor în care formula (31) nu este valabilă.

d) Considerînd un transportor vibrator care are amplitudinea oscilaţiilor $a = 8 \times 10^{-4}$ m şi unghiul de înclinare a lamelelor elastice $\beta = \pi/9$ [5], rezultă, folosind formula (5), valorile inferioare ale domeniilor de frecvenţe pentru care nu este recomandată funcţionarea. Astfel $f_i = 54{,}75; 76{,}00; 92{,}79; 107{,}01; \ldots$ Hz.

e) Pentru valorile indicelui de salt, determinate la punctul c), rezultă, avînd în vedere de asemenea relaţia (5), valorile frecvenţelor $f_s = 64{,}68; 84{,}17; 99{,}75; 113{,}25; \ldots$ Hz, care constituie, în acelaşi timp, marginile superioare ale intervalelor în care inegalitatea (34) are sens.

f) Se stabileşte o valoare a frecvenţei de funcţionare a transportorului, în domeniile $f \in (30; 55)\ U\ (64{,}68; 76)\ U\ (84{,}17; 92{,}79)\ U\ (99{,}75; 107{,}01)\ U \ldots$, în Hz, recomandîndu-se valorile mai reduse ale frecvenţei pentru materiale friabile.

g) Se recalculează, pentru valoarea aleasă a frecvenţei f_a, valoarea indicelui de salt $\Gamma_a = 0{,}0011 f_a^2$, pentru $a = 8 \times 10^{-4}$ m şi $\beta = \pi/9$.

h) Din diagrama din figura 3 se determină, pentru Γ_a dedus anterior, valoarea n şi $k = [n]$.

i) Se calculează, cu relaţia (31), $\dot{x}_p = 13\,474\frac{n^2}{kf_a}$.

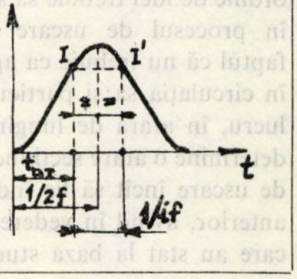


Fig. 10. Stabilirea domeniului mişcării neperiodice a particulei de material.

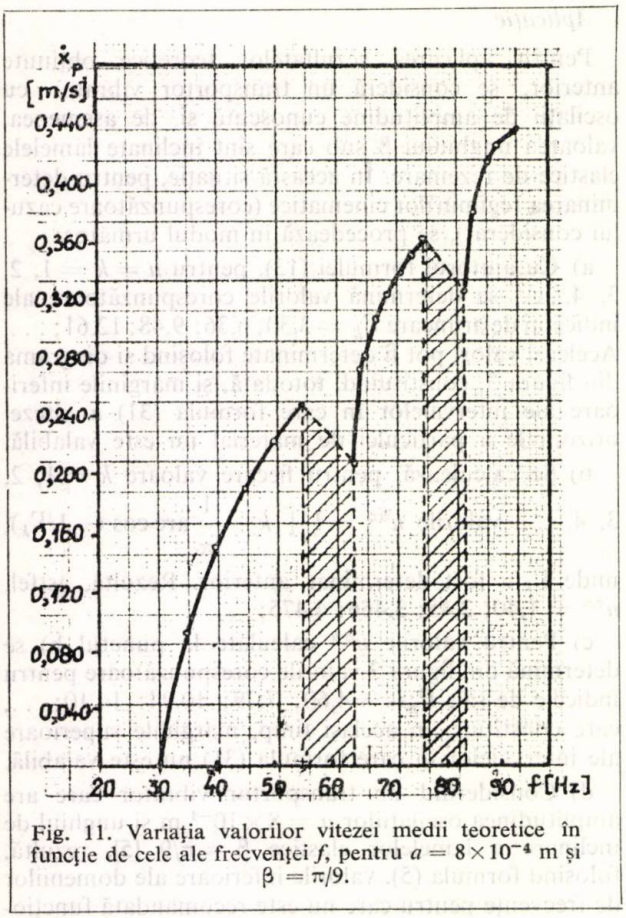


Fig. 11. Variația valorilor vitezei medii teoretice în funcție de cele ale frecvenței f, pentru $a = 8 \times 10^{-4}$ m și $\beta = \pi/9$.

Pentru transportorul considerat, în figura 11 se prezintă variația valorilor $\dot{x}_p$ în funcție de valorile frecvenței, indicîndu-se, totodată, domeniile nerecomandate (haşurat).

j) Pentru valoarea aleasă a frecvenței oscilațiilor jgheabului se calculează înălțimea maximă, $y_{ps}(t_0)$, la care se ridică particulele, în raport cu suprafața jgheabului vibrant. Astfel, pentru transportul considerat, dacă

— $f_a = 40$ Hz; $\Gamma = 1{,}76$, atunci $y_{ps}(t_0) = 5{,}92 \times 10^{-4}$ m;

— $f_a = 70$ Hz; $\Gamma = 5{,}39$, atunci $y_{ps}(t_0) = 1{,}04 \times 10^{-3}$ m;

— $f_a = 100$ Hz; $\Gamma = 11{,}00$, atunci $y_{ps}(t_0) = 1{,}79 \times 10^{-3}$ m.

k) În funcție de granulometria materialului și de procesul tehnologic care se desfășoară, proiectantul urmează să aleagă distanța dintre carcasa superioară, de protecție, și suprafața jgheabului. În această ordine de idei trebuie să se aibă în vedere, de exemplu, în procesul de uscare a materialului poligranular faptul că nu trebuie ca agentul de uscare să antreneze în circulația sa și particule de material. Pentru acest lucru, în afară de lungimea jgheabului trebuie să se determine o atare secțiune liberă de curgere a agentului de uscare încît să fie îndeplinită condiția menționată anterior, avînd în vedere, în același timp, și ipotezele care au stat la baza studiului de față.

Concluzii

În cele prezentate, avînd în vedere rolul transportoarelor vibratoare în cadrul diferitelor procese tehnologice, s-au stabilit expresii de calcul ale domeniilor de existență a unei viteze optime de înaintare a materialului, prin microsalturi care să-i protejeze spectrul granulometric inițial. S-au dedus, în acest fel, expresii de calcul ale componentelor verticale și orizontale ale vitezelor punctelor jgheabului și ale particulelor aflate în salt, precum și înălțimea relativă la care acestea se ridică, în condiții de funcționare date: amplitudinea vibrațiilor forțate și unghiul de înclinare față de verticală a lamelelor elastice pentru rezemare. Pe baza înălțimii relative h_r, proiectantul poate alege distanța d dintre suprafața canalului vibrator și carcasa superioară de protecție, iar componenta orizontală permite o primă evaluare a debitului de material poligranular transportat. Pentru procesul de uscare a materialului poligranular, luat ca exemplu anterior, distanța d trebuie să fie mai mare atunci cînd agentul de uscare trece pe deasupra materialului granular sau pulverulent și mai mică atunci cînd agentul de uscare trece pe sub jgheabul vibrator. În primul caz, dacă circulația agentului de încălzire și a materialului se realizează în sens contrar, este necesar ca $\dot{x}_p - \dot{x}_a > 0$, unde $\dot{x}_a$ este viteza agentului.

În finalul lucrării se prezintă un algoritm simplu pentru evaluarea mărimilor menționate urmînd ca, în cercetările ulterioare, să se ia în considerație influența diferiților parametri constructivi ai utilajului și caracteristici ale materialului poligranular asupra valorii debitului de material corespunzător.

Notații folosite

s_j — deplasarea curentă a unui punct al jgheabului vibrator, pe direcția vibrațiilor forțate;
x_j — componenta orizontală a deplasării s_j;
y_j — componenta verticală a deplasării s_j;
a — amplitudinea oscilațiilor forțate transmise jgheabului;
f — frecvența oscilațiilor forțate;
t — timpul;
β — unghiul, față de verticală, sub care sînt înclinate lamelele elastice (fig. 1) și totodată cel dintre direcția oscilațiilor forțate și orizontală;
t_a — timpul la care se produce aruncarea particulei de pe jgheab, a cărui valoare se determină cu formula (4);
$\dot{y}_j(t)$ — componenta verticală a vitezei unui punct al jgheabului, corespunzătoare momentului t;
$\ddot{y}_j(t)$ — componenta verticală a accelerației unui punct al jgheabului, corespunzătoare momentului t;
$\dot{s}_j(t)$ — viteza unui punct al jgheabului, după direcția A (fig. 1);
$\ddot{s}_j(t)$ — accelerația unui punct al jgheabului, după direcția A (fig. 1);
g — accelerația gravitației;
Γ — indicele de aruncare (factorul de separare) a cărui valoare se determină folosind relațiile (5) și (13);
t_c — timpul de revenire a particulei pe jgheab (după salt) — momentul ciocnirii cu suprafața jgheabului;
$y_{ps}(t)$ — componenta verticală a deplasării unei particule de material, în timpul saltului, corespunzătoare momentului t ($t_a \leqslant t \leqslant t_c$);
$\dot{y}_{ps}(t)$ — componenta verticală a vitezei particulei, în timpul saltului, corespunzătoare momentului t ($t_a \leqslant t \leqslant t_c$);

$\ddot{y}_{ps}(t)$ — componenta verticală a acceleraţiei particulei, în timpul saltului, corespunzătoare momentului $t(t_a \leqslant t \leqslant t_c)$;
h_r — înălţimea relativă la care se ridică particula de material după aruncarea de pe suprafaţa jgheabului;
t_0 — momentul cînd se atinge valoarea $h_{r\,max}$;
$h_{r\,max}$ — înălţimea relativă maximă;
T — perioada oscilaţiilor forţate transmise jgheabului vibrant;
N — mulţimea numerelor naturale;
n — numărul de perioade T cuprinse în durata unui salt;
$[n]$ — partea întreagă a lui n;
k — numărul întreg de perioade cît particula de material rămîne în contact cu suprafaţa jgheabului şi execută un salt complet;
t_{ta} — durata totală dintre două aruncări succesive;
$\dot{x}_{pc}(t)$ — viteza orizontală a particulei de material, în timpul saltului, la momentul t;
$\dot{x}_{jc}(t)$ — viteza orizontală a particulei de material aflată în contact cu suprafaţa jgheabului, la momentul t;
$\dot{x}_p$ — viteza teoretică, medie, a cărei valoare se determină cu expresia (29) sau (30) respectiv (31);
v — viteza reală de transport a particulei de material.

Bibliografie

1. IORDACHE, GH., IATAN, I. R., Maşinile industriei chimice, Litografia Inst. politehnic Bucureşti, 1979.
2. HOORMAN, W., Fördern und Heben, nr. 18, 1968, p. 367.
3. BÖTTCHER, S., Fördern und Heben, nr. 8, 1958, p. 127—131, p. 235—240.
4. ZILLY, R. G., Vibration conveyors. Modern Materials Handling, 1958 (citată în [2]).
5. PETEU, S. G., Transportor vibrator. Proiect de diplomă. Catedra Utilaj tehnologic chimic. Inst. politehnic Bucureşti, 1980.
6. CRIŞTIU, M., Construcţia de maşini, 19, nr. 6, 1967, p. 301—305.

Intrat în redacţie: 9. IV. 1981

recenzie

D. S. VASILESCU, N. VERBANCU, N. CÎRLAN: **Cartea operatorului din industria prelucrării cauciucului.** Ed. tehnică, Bucureşti, 1981, 359 pag.

Această carte se înscrie în rîndul acelor lucrări venite să contribuie la ridicarea nivelului de calificare a personalului muncitor din industria de prelucrare a polimerilor, în general şi a cauciucului în special, industrie caracterizată printr-o mare diversitate de materii prime, utilaje şi tehnologii de fabricaţie în continuă perfecţionare.

Autorii au structurat materialul în patru părţi distincte, reuşind însă ca într-un spaţiu relativ restrîns să furnizeze cît mai multe informaţii utile scopului propus. Astfel prima parte a lucrării descrie materiile prime utilizate în industria prelucrătoare de cauciuc. Sînt prezentate cîteva elemente simple cu privire la fizico-chimia elastomerilor şi sînt descrise principalele aspecte legate de obţinerea şi prelucrarea cauciucului natural, precum şi de diferite tipuri de cauciucuri sintetice carbocaternare, heterocaternare, aspecte legate de cauciucul regenerat şi de latexurile sintetice. Tot aici sînt descrise şi materialele auxiliare precum: şarje active şi inactive, coloranţi şi agenţi porogeni, plastifianţi şi dizolvanţi, antioxidanţi şi antiozonanţi, agenţi de vulcanizare, acceleratori, activatori şi întîrzietori de vulcanizare. De asemenea sînt menţionate şi principalele materiale textile şi cele de natură metalică utilizate în industria prelucrătoare.

Partea a doua tratează sumar la nivelul de cunoştinţe al operatorului chimist, determinările de laborator destinate controlului calităţii materiilor prime, al amestecurilor de cauciuc şi al produselor finite.

Cel mai mare spaţiu este destinat operaţiilor unitare în industria prelucrătoare de cauciuc. Referitor la procesele de amestecare sînt prezentate problemele ridicate de elaborarea recepturilor, pregătirea şi dozarea materiilor prime, amestecarea pe valţuri şi în malaxoare şi de amestecurile intermediare.

De asemenea sînt descrise procesele fizice şi chimice care au loc în timpul amestecării, erorile săvîrşite frecvent în operaţiile de dozare-amestecare şi modul de înlăturare al acestora. Tot ca operaţii unitare sînt tratate calandrarea, extruderea şi vulcanizarea. În cadrul fiecărui capitol după prezentarea aspectelor fizico-chimice ce caracterizează procesele respective, se prezintă bazele fluxurilor tehnologice şi tipuri de utilaje, parametri optimi de lucru şi caracteristicile tehnice şi de calitate a materialelor, precum şi aspecte referitoare la protecţia muncii şi măsuri PSI. Sînt scoase în evidenţă căile de reducere a consumurilor specifice de materii prime şi energie, tendinţele manifestate în evoluţia industriei prelucrătoare de cauciuc.

Ultima parte a cărţii prezintă tehnologii în industria prelucrătoare de cauciuc, precum: furtunuri, curele trapezoidale, diferite tipuri de benzi transportoare, anvelope şi camere de aer, încălţăminte de cauciuc, articole de ebonită, alte tipuri de tehnologii. Sînt descrise acele aspecte necesare însuşirii corecte a tehnologiilor respective şi a modului de exploatare a utilajelor specifice.

Lucrarea, elaborată pe baza unui material bibliografic de sinteză din industria elastomerilor, furnizează multe informaţii, evitînd în acelaşi timp descrierea detaliată a unor utilaje sau tehnologii care diferă de la o unitate prelucrătoare la alta şi care vor suferi modificări esenţiale în viitorul apropiat. Lucrarea cuprinde şi mult material ilustrativ iar în încheiere autorii au inclus anexe sub formă de tabele, referitoare la corespondenţa tipurilor de cauciuc, proprietăţi, firme producătoare, standarde de fabricaţie, etc. În consecinţă lucrarea, pe lîngă faptul că este indicată operatorilor chimişti din industria de prelucrare a cauciucului, poate fi un îndrumar util şi pentru personalul tehnic şi ingineresc de profil şi studenţilor ce se pregătesc în acest domeniu.

D. ŞOTCĂ

LADISLAU KÉKEDY

Senzori ceramici pentru gaze

II. Semiconductori

Materialele semiconductoare a căror conductanță (G) este modificată în urma unei interacțiuni cu un gaz sînt studiate de peste 20 de ani, după ce s-a descoperit în anii '50 că în urma chemosorbției reversibile a unui gaz pe suprafața unor metale, oxizi sau chalcogenuri metalice, conductanța acestora se schimbă de asemenea în mod reversibil [1—10] În cazul semiconductorilor schimbarea de conductanță este relativ mare, și se datorează în primul rînd schimbării concentrației electronilor din banda de conducție (respectiv a golurilor din banda de valență) în urma unui schimb de sarcină cu specia adsorbită [10], electronii aflîndu-se la nivele de energie diferite în moleculele de gaz, respectiv în semiconductor. Concentrația electronilor din banda de conducție a senzorilor semiconductori variază mai mult sau mai puțin liniar cu presiunea gazului activ într-un interval de presiuni de aproximativ 8 decade [9, 10]. Corespunzător variază și conductanța, ceea ce a determinat utilizarea materialelor semiconductoare la elaborarea de traductori electronici sensibili la gaze. Caracteristicile tehnice și economice sînt favorabile, prezentînd o sensibilitate mare ($\Delta G/\Delta P$ mare), selectivitate, timp de răspuns scurt și preț de cost scăzut. Stabilitatea lor în timp încă este redusă, de aceea în loc de aplicații analitice cantitative, sînt utilizați mai mult doar pentru semnalarea prezenței unor gaze și la acționarea de sisteme de relee și de alarmare. Utilizările sînt în domenii deosebit de importante ale economiei, legate de problema poluării și a protecției mediului, a controlului proceselor de ardere, a asigurării securității muncii în activitatea industrială.

Materialul sensibil al senzorilor de gaze pe bază de semiconductori se prepară din oxizi ai metalelor tranziționale dopați corespunzător, fie sub forma unor filme subțiri depuse pe diferite substraturi, fie în forma de pastile obținute prin sinterizare. În privința mecanismului de funcționare senzorii respectivi se pot împărți în două categorii, deosebindu-se senzori care funcționează la temperaturi relativ joase (500—600°C), respectiv la temperaturi mai ridicate (peste 700°C). Pe suprafața unui semiconductor de tipul *n*, de ex. SnO_2, la temperaturi nu prea ridicate, la aer se adsorb molecule de oxigen prin capturare de electroni donori ai semiconductorului. Concomitent descrește numărul purtătorilor de sarcină din banda de conducție, și scade conductivitatea (crește rezistența) senzorului [11—14]. Cu alte cuvinte, se consideră că oxigenul se adsoarbe ca sarcină negativă. Deoarece presiunea parțială a oxigenului în aer este constantă, cantitatea de oxigen adsorbită depinde numai de temperatură. La aer deci, și la temperatura constantă rezistența senzorului va fi constantă. Gazele reducătoare (combustibile: CO, H_2, hidrocarburi etc.) prezente reacționează cu oxigenul adsorbit, reducîndu-se concomitent cantitatea de oxigen chemosorbit. Se poate considera deci că aceste gaze se adsorb drept sarcini pozitive, și ca urmare, crește densitatea de electroni în banda de conducție a senzorului, ceea ce determină descreșterea rezistenței electrice (fig. 1). Viteza stabilirii echilibrului de adsorbție—desorbție pe suprafața senzorului crește cu temperatura, din acest motiv, pentru a asigura un timp de răspuns scurt, senzorii sînt încălziți la 200—400°C. Încălzirea se face pe cale electrică în mod direct sau indirect. În primul caz rezistența de încălzire are și rolul de contact metalic (fig. 2). În funcție de materialul de semiconductor (SnO_2, ZnO, CdO, Cu_2O, TiO_2, Al_2O_3, NiO, CoO, Fe_2O_3 etc.), de dopanți, precum și de modul de preparare (sinterizare) se obțin senzori pentru diferite gaze. Cei mai răspîndiți la ora actuală sînt senzorii pe bază de SnO_2, fiind utilizați în primul rînd pentru semnalarea CO [15—17], respectiv la acționarea sistemelor de alarmare în caz de incendii. Boyle și Jones au examinat mecanismul funcționării senzorului TGS (Taguchi Gas Sensor, Figaro Engineering Inc. Osaka, Japonia) [18] pentru CO. Pe baza datelor experimentale conductivitatea senzorului în prezență de aer, CO și de vapori de apă variază datorită următoarelor procese: 1) adsorbția oxigenului pe suprafața senzorului (scăderea conductivității); 2) adsorbția moleculelor de apă (creșterea conductivității); 3) reacția CO de pe suprafața semiconductorului cu oxigenul adsorbit (creșterea conductivității); 4) cataliza de către apa adsorbită a oxidării CO la CO_2. După datele autorilor, peste un conținut de umiditate relativă de 25% senzorul nu mai este sensibil la cantitatea de apă prezentă indicînd concentrații de CO de peste 75 p.p.m. Recent Windischmann și Mark au elaborat [19] un model de funcționare a unui senzor pentru CO pe bază de film de SnO_2, considerînd următoarele date experimentale: 1) dependența conductivității senzorului de $(P_{CO})^{1/2}$; 2) prezența obligatorie a oxigenului; 3) existența unui interval de temperatură în afara căruia senzorul nu funcționează. Aceste date sînt în concordanță cu următoarea schemă de funcționare: 1) reacția superficială a CO adsorbit cu oxigenul chemosorbit pentru a forma CO_2^- chemosorbit; 2) reîntoarcerea electronului ionului CO_2^- în banda de conducție datorită energiei exoterme

Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.

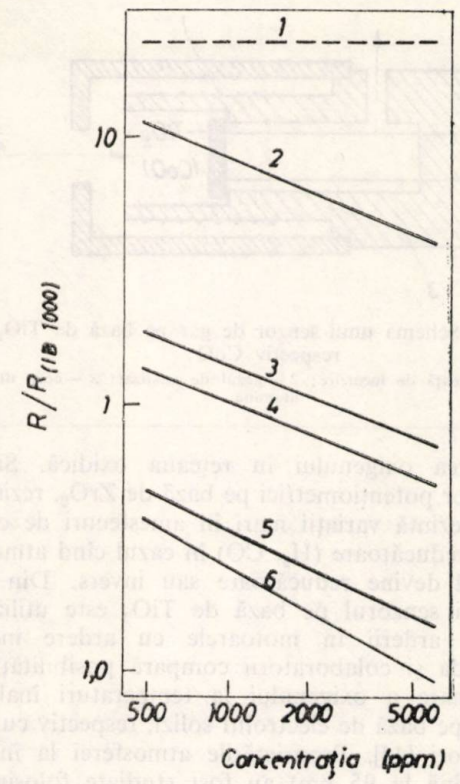


Fig. 1. Rezistența unui senzor TGS în funcție de concentrația diferitelor gaze:
1 — aer; *2* — metan; *3* — monoxid de carbon; *4* — izobutan; *5* — hidrogen; *6* — etanol.

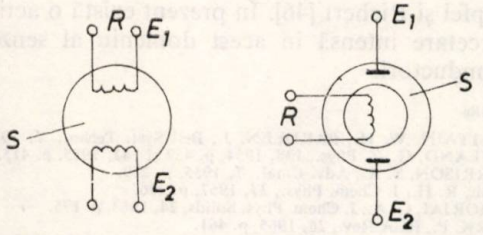


Fig. 2. Schema unor senzori de gaze pe bază de semiconductor (S). E_1, E_2 electrozi (contacte electrice); *R* rezistență de încălzire. Stînga: încălzire directă; dreapta: încălzire indirectă.

a reacției de oxidare a CO; 3) desorbția moleculelor de CO_2.

Diferite *hidrocarburi* de asemenea sînt semnalate de senzori pe bază de SnO_2. În prezență de numai 0,01% butan rezistența senzorului scade la jumătatea valorii observate la aer [20]. Răspunsul unui senzor TGS sensibil la izobutan este redat în figura 3 [21]. În prezență de numai 0,1% propan conductivitatea unui senzor pe bază de SnO_2 crește de 20 de ori față de valoarea observată la aer. Această concentrație reprezentînd doar a 1/20-a parte a limitei de explozie a propanului, senzorul poate comanda sisteme de alarmare respective. Pe baza unui mecanism analog senzorul este utilizat pentru semnalarea vaporilor de alcool sau de acetonă în aerul expirat [22]. Senzorul este utilizat și la semnalarea umidității [23], respectiv a gazului grizu [24]. În general variația de rezistență depinde și de natura semiconductorului, dacă este de tipul *n* sau *p*. Gaze reducătoare (hidrocarburi, CO) pot fi decelați și de un film de γ-Fe_2O_3 [25]. Cu_2O încălzit la 1050°C (un fir de cupru oxidat) poate fi utilizat la semnalarea unor cantități mici de oxigen ($< 10^{-7}$ bar O_2) [26]. V_2O_5 dopat cu aur și fixat pe un suport de alumină, la 300—340°C este sensibil la NO_2 [27]. Degn și Nobbs au găsit [28] că rezistența unui strat de ZnO luminat este o funcție reproductibilă a concentrației de oxigen (pînă la 5% O_2). Timpul de răspuns depinde de intensitatea iradierii. Răspunsul poate fi redat prin următoarea expresie:

$$\frac{1}{R - R_0} = \frac{k}{R_s - R_0} \cdot \frac{1}{P_{O_2}} + \frac{1}{R_s - R_0} \qquad (1)$$

R_0 este rezistența unității de suprafață a stratului de ZnO acoperit complet cu oxigen chemosorbit;
R_s — rezistența aceluiași strat dar liber de oxigen;
R — rezistența stratului parțial acoperit cu oxigen;
k — o constantă.

Pe baza ecuației (1) $(R-R_0)^{-1}$ este o funcție liniară a $(P_{O_2})^{-1}$. Acest senzor de oxigen este mai simplu decît cel pe bază de electrolit solid. Proprietățile senzorului de oxigen pe bază de ZnO pot fi larg influențate prin adaos de diferiți oxizi metalici [29]. Rezistența semiconductorului de următoarea compoziție: 80% ZnO, 12% Bi_2O_3, 2% Y_2O_3, 2% La_2O_3, 2% Co_2O_3, 2% Mn_2O_3 (procente molare) crește de 1 000 de ori în prezență de fum. Ceramica de oxid mixt $Co_{(1-x)}$ Mg_xO poate fi utilizat la semnalarea gazelor de ardere [30]. Dacă $x < 0{,}85$, senzorul este sensibil la oxigen ($1 - 10^{-20}$ bar P_{O_2}). Sensibilitatea unui film subțire de ZnO + TiO_2 față de oxigen este în jur de 10^{-6}% (vol.) O_2 [31]. Un patent japonez descrie un material ceramic semiconductor compus din 30—99% ZnO, respectiv 1—70% sticlă alcalină, fiind sensibil la compuși halogenați [32]. În prezență de CCl_2F_2 rezistența senzorului crește de 3,1 ori. Rezistența unui fir de aluminiu oxidat și acoperit cu un strat subțire de aur depinde de cantitatea de vapori prezentă [33]. Recent au fost elaborați tranzistori cu efect de cîmp sensibili la diferite gaze [34]. Tranzistorul prevăzut cu un electrod de paladiu este sensibil la hidrogen. Moleculele de hidrogen în contact cu paladiul disociază în atomi, trec prin stratul metalic și se

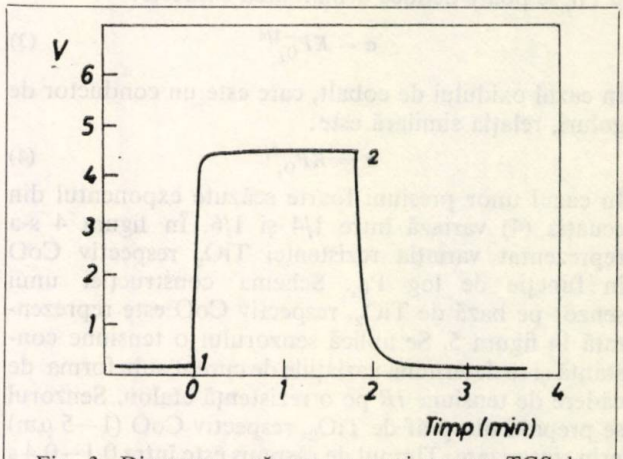


Fig. 3. Diagrama — răspuns a unui senzor TGS la izobutan:
1 — senzorul plasat într-o atmosferă cu izobutan (1 000 p.p.m.); *2* — senzorul scos la aer.

adsorb pe interfața paladiu-SiO_2 semiconductor influențînd funcționarea tranzistorului. Se poate observa un răspuns și în prezență de NH_3, respectiv de H_2S, probabil din cauză că aceste molecule pierd atomi de hidrogen pe suprafața paladiului [34]. Hidrogenul este de asemenea semnalat de un semiconductor pe bază de ZnO prin creștere de conductivitate [36]. O explicație posibilă: ZnO este un acid Lewis și acceptă electroni de la hidrogen.

Rezistența unui semiconductor preparat din următorul amestec: 1 g SnO_2 + 8 mg Sb_2O_3 + 1 ml 0,26 *n* H_2PtCl_6 (la calcinare → Pt, catalizator) scade în prezență de CO [37]. Un amestec sinterizat de TiO_2 + 1% (mol) Ta_2O_5 + 1% (at) Pd poate fi utilizat la controlul continuu al gazelor de ardere [38].

La temperaturi de peste 1 000°C oxizii unor metale tranziționale (TiO_2, CoO) prezintă variații reproductibile de rezistență în funcție de concentrația în oxigen a mediului. La temperaturi înalte și P_{O_2} scăzut TiO_2 este un conductor de tipul *n*. Oxigenul este semnalat pe baza echilibrului [39—43]:

$$TiO_2 \rightleftharpoons Ti_i^{3+} + 3e + O_2 \qquad (2)$$

Ti_i^{3+} reprezentînd ioni interstițiali. Considerînd echilibrul (2), pentru relația între conductivitate electrică σ și P_{O_2} se poate deduce următoarea expresie:

$$\sigma = KP_{O_2}^{-1/4} \qquad (3)$$

În cazul oxidului de cobalt, care este un conductor de goluri, relația similară este:

$$\sigma = KP_{O_2}^{-1/4} \qquad (4)$$

În cazul unor presiuni foarte scăzute exponentul din ecuația (4) variază între 1/4 și 1/6. În figura 4 s-a reprezentat variația rezistenței TiO_2 respectiv CoO în funcție de log P_{O_2}. Schema construcției unui senzor pe bază de TiO_2, respectiv CoO este reprezentată în figura 5. Se aplică senzorului o tensiune constantă și se determină variațiile de curent sub forma de cădere de tensiune *iR* pe o rezistență etalon. Senzorul se prepară din praf de TiO_2, respectiv CoO (1—5 μm) prin sinterizare. Timpul de răspuns este între 0,1—0,4 s crescînd cu dimensiunile particulelor de materie primă înainte de presare. Acest fapt, precum și valabilitatea ecuațiilor (3), respectiv (4) sugerează ideea că funcționarea senzorului se bazează pe intrarea, respectiv ieșirea oxigenului în rețeaua oxidică. Similar senzorilor potențiometrici pe bază de ZrO_2, rezistența TiO_2 prezintă variații mari în amestecuri de oxigen și gaze reducătoare (H_2, CO) în cazul cînd atmosfera oxidantă devine reducătoare sau invers. Din acest motiv și senzorul pe bază de TiO_2 este utilizat la reglarea arderii în motoarele cu ardere internă. Maluenda și colaboratorii compară posibilitățile de determinare a oxigenului la temperaturi înalte cu senzori pe bază de electroliți solizi, respectiv cu semiconductori [44]. Proprietățile atmosferei la înălțimi mari (pînă la 95 km) au fost studiate folosind un senzor pe bază de Ag lansat cu o rachetă meteorologică [45]. Rezistența senzorului crește în prezență de oxigen. Problemele conductivității materialelor utilizate la elaborarea de senzori au fost studiate de Holzäpfel și Richert [46]. În prezent există o activitate de cercetare intensă în acest domeniu al senzorilor semiconductori.

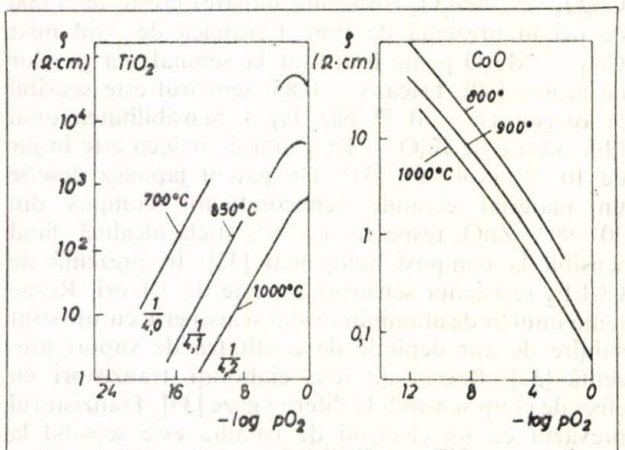


Fig. 4. Dependența rezistivității σ a TiO_2, respectiv CoO în funcție de presiunea parțială a oxigenului.

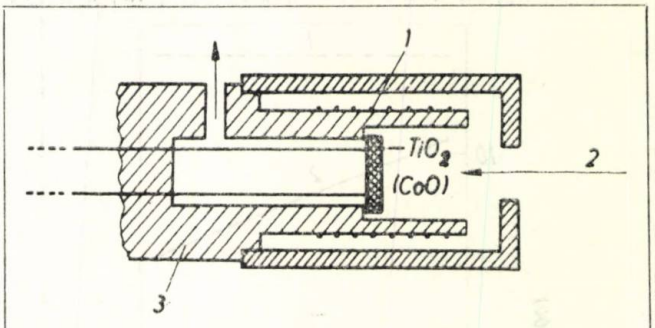


Fig. 5. Schema unui senzor de gaz pe bază de TiO_2, respectiv CoO:
1 — rezistență de încălzire; *2* — gazul de analizat; *3* — corp din alumină.

Bibliografie

1. BRATTAIN, W. H., BARDEEN, J., Bell Syst. Techn., **7**, 1953, p. 1
2. HEYLAND, G., Z. Phys., **138**, 1954, p. 459 și **142**, 1955, p. 415.
3. MORRISON, S. R., Adv. Catal., **7**, 1955, p. 259.
4. BUBE, R. H., J. Chem. Phys., **27**, 1957, p. 496.
5. SOMORJAI, G. A., J. Chem. Phys. Solids, **24**, 1963, p. 175.
6. MARK, P., RCA Rev., **26**, 1965, p. 461.
7. ROBINSON, A. L., BUBE, R. H., J. Chem. Soc., **112**, 1965, p. 1002.
8. MICHELETTI, F. B., MARK, P., Appl. Phys. Lett., **19**, 1967, p. 136.
9. GOODWIN, T. A., MARK, P., Progr. Surf. Sci., **1**, 1971, p. 1.
10. BAIDYAROY, S., MARK, P., Surf. Sci., **30**, 1962, p. 53.
11. MANY, A., CRC Critical Review Sol. State Sci., 1974, p. 515.
12. EGER, D., GOLDSTEIN, Y., MANY, A., RCA rev., **36**, 1975, p. 508.
13. ARIJS, E., CARDON, F., J. Sol. State Chem., **6**, 1973, p. 310.
14. HARRISON, P. G., THORNTON, E. W., Trans. Faraday Soc., **71**, 1975, p. 1013.
15. SEIYMA, T., FUTADE, H., ERA, F., YAMADZE, N., Denki Kagaku, **40**, 1972, p. 244.
16. SENDA, T., Brevet R.F.G, 2428888, 1975.
17. *** Brevet englez, 1374575, 1975.
18. BOYLE, J. F., JONES, K. A., J. Electron. Mater., **6**, 1977, p. 717.
19. WINDISCHMANN, H., MARK, P., J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, pa. 627.
20. SAITO, N., Brevet japonez, 7494398, 1974.
21. ***Figaro Engineering Inc., Gas Sensing Catalogue, Osaka, 1976.
22. KIRMAIER, N., REIS, A., GIT Fachzeitschr. f. Lab., 1977 (2), p. 106.
23. STEVENS, J. E., Brevet englez, 1373542, 1972.
24. EICKER, H., Brevet, R.F.G., 2313413, 1974.
25. OKINAKA, H., et al., Chem. Abst. **88**, 182098k și 182099m.
26. MARION, F., DUQUESNOY, A., Chimie anal., **44**, 1962, p. 331.
27. MATSUMOTO, CH., Chem. Abstr., **87**, 5778 1f.
28. DEGN, H., NOBBS, J. McK., Appl. Phys. Lett., **26**, 1975, p. 526.
29. ICHINOSE, N., YOKOMIZO, Y., KATSURA, M., Chem. Abstr., **83**, 37267g și 37268h.
30. PARK, K., LOGOTHETIS, E. M., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 1443.
31. GUTTMAN, E. E., MIESNIKOV, J. A., Zhurn. Fiz. Khimii **47**, 1973, p 1572.
32. OKUMA, H., YOKOMIZO, Y., KATSURA, M., Brevet japonez, 7844087, 1974.
33. ***Brevet japonez, Chem. Abstr., **81**, 180613f.
34. PLIHAL, M., Siemens Forschungs-Entwicklungsber., **6**, 1977, p 539
35. AHLSTROM, L., Kem. Tidskr., **90**, 1978, p. 16.
36. HEILAND, G., KUNSTMANN, P., Sur. Sci., **13**, 1969, p. 72.
37. HANDA, T., ENDO, K., Brevet R.F.G, 2816331, 1978, Chem Abstr. **90**, 91776e.

Continuare în pag. 310

cronică

MICROSIMPOZION ICECHIM

București, ianuarie 1982

În zilele de 29 și 30 ianuarie 1982, la sediul Institutului de cercetări chimice din București, în cadrul Festivalului național „Cîntarea României", s-au desfășurat lucrările Microsimpozionului ICECHIM.

La această manifestare, colective din unitățile componente ale institutului au susținut un număr de 118 comunicări științifice. Așa cum s-a remarcat în cuvîntul de deschidere a lucrărilor, comunicările prezentate, reflectînd rezultatele științifice și preocupările actuale și de perspectivă ale institutului, au fost repartizate pe 10 secțiuni, și anume: polimeri; chimie organică; substanțe active de suprafață; chimie fizică; electrochimie; chimie anorganică; chimie analitică; cataliză și procese catalitice; inginerie și aparatură chimică; biotehnologie.

Tematica abordată în cadrul secțiunii „Polimeri" a oferit încă o dată prilejul relevării importanței acestui domeniu în preocupările generale ale institutului.

În comunicarea „Noi aspecte ale valorificării fracțiunii C_5 de la benzinele de piroliză" (E. Ceaușescu, S. Bittman, A. Cornilescu, M. Corciovei, C. Ioniță) au fost prezentate nu numai realizările privind perfecționarea tehnologiei de obținere a cauciucului poliizoprenic, dar s-a arătat că ameliorarea indicatorilor economici ai acestei tehnologii este strîns legată de valorificarea tuturor componentelor fracțiuni C_5, pentru care secția „Elastomeri" a elaborat variante corespunzătoare. Lucrarea „Progrese tehnologice și economice în producerea polistirenului" (D. Tudor, M. Popescu, I. Deaconescu) a jalonat direcțiile principale care s-au conturat pe plan mondial și pe care colectivul și le propune să le abordeze în vederea îmbunătățirii radicale a tehnologiilor actuale de obținere a acestui important polimer. Un interes în rîndul reprezentanților industriei textile au prezentat rezultatele primelor încercări de laborator privind obținerea de „Fibre sintetice noi pe bază de materii prime nepetroliere: fibre polivinilalcoolice".

(V. Ciobanu, I. Agachi, M. Șindelaru, A. Ionescu, M. Velicu), iar comunicarea „Polimerizarea prin cuplare oxidativă, o nouă metodă de sinteză a compușilor macromoleculari" (M. Ionescu) a descris perspectivele promițătoare ale acestei metode, în ceea ce privește condițiile deosebit de avantajoase în care decurge reacția, gama mare de monomeri polimerizabili și proprietățile deosebite ale polimerilor obținuți.

În afara acestor comunicări care au abordat probleme de mai mare anvergură ale chimiei și tehnologiei de obținere a polimerilor, un număr mare de lucrări au fost consacrate unor probleme poate de mai strictă specializare, dar de mare importanță practică, ca, de exemplu: îmbunătățirea unor faze ale tehnologiilor de obținere a polimerilor cu reducerea corespunzătoare a consumurilor energetice: „Acetatul de magneziu, un posibil suport pentru catalizatori cu activitate mărită în polimerizarea etilenei" (B. Bader, E. Alexiu, Gh. Boncea, P. Bader, R. Georgescu, M. Toader); obținerea de polimeri cu proprietăți superioare: „Proprietățile fonoabsorbante ale spumelor poliuretanice flexibile" (S. Mihai, H. Paven, M. Mateescu), „Amestecuri de ABS și PVC cu proprietăți ignifuge" (E. Aivănesei, S. Stoica), „Polioli aminici pentru spume poliuretanice rigide" (M. Ionescu, I. Mihalache, V. Dimitriu, F. Stoenescu); noi ingredienți pentru polimeri: „Agent antistatic pentru poliolefine" (L. Dima, E. Moldovan, I. Mirică, C. Andrei, V. Dobrescu), „Produse noi de stabilizare termică a PVC" (E. Stanciu, M. Panaitescu); refolosirea deșeurilor polimerice; „Compounduri pe bază de polietilenă de joasă densitate, recuperată" (D. Staicu); caracterizarea polimerilor etapă determinantă în îmbunătățirea calitativă a tehnologiilor de obținere și a proprietăților polimerilor: „Aspecte ale reologiei bloc-copolimerilor termoplastici extinși cu ulei" (E. Ceaușescu, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, M. Bălănescu, I. Cerchez); „Stabilitatea termooxidativă a cauciucului poliizoprenic modificat cu paranitrozodifenilamină" (E. Ceaușescu, S. Bittman, E. G. Badea, E. Buzdugan, V. Gruber, A. Ciupițoiu, V. Bozgan), „Structura de temperaturi joase a *trans*-polipentenamerului" (E. Ceaușescu, C. Radovici, A. Cornilescu).

În cadrul secțiunii „Chimie organică" a fost susținut un număr mare de lucrări, care au prezentat date de laborator și orientările spre rezolvarea cerințelor actuale ale industriei chimice, în special petrochimice, legate de găsirea unor soluții originale și eficiente de obținere a unor produse: „Obținerea hidroperoxidului de *terț*-amil prin oxidarea radicalică a izoprenului în fază lichidă" (E. Marcu, M. Floarea, L. Csomontanyi) sau de perfecționare a tehnologiilor de fabricație: „Cercetări privind perfecționarea tehnologiei de obținere a hidroperoxidului de izopropilbenzen" (M. Feordeanu, M. Grigorescu, L. Csomontanyi, I. Vlad, L. Bardașu).

Problema valorificării subproduselor a fost privită nu numai sub aspectul îmbunătățirii indicatorilor economici ai instalațiilor industriale principale, ci și ca modalitate de obținere a unor noi substanțe, cu mari posibilități de utilizare în domenii importante ale industriei chimice: „Perspective de valorificare a fracțiunii fenolice și de absorbție din gudroanele de cocserie" (E. Catană C. Drăghici, I. Drăguțan, I. Mateescu, E. Calman, Cl. Sfințescu, M. Elian, J. Herșcovici) sau a unor înlocuitori de agenți de flotație din import: „Valorificarea subproduselor de la fabricația industrială a izoprenului la Combinatul petrochimic — Borzești" (L. Stoica, E. Calman, C. Bâzu, Cl. Sfințescu, J. Herșcovici).

A fost prezentată, de asemenea, o metodologie riguros argumentată statistic care permite stabilirea testelor-standard pentru departajarea catalizatorilor, cît și pentru aprecierea scăderii în timp a activității totale a unor catalizatori cu perioadă lungă de funcționare, „Studierea dezactivării aluminei în sinteza difenilaminei" (G. Teușdea, T. Bota, T. Stoica, L. Sârbu, J. Herșcovici).

Lucrările din domeniul pesticidelor s-au referit la realizarea sarcinilor Institutului de cercetări pesticide, rezultate din Programul de dezvoltare al industriei de pesticide 1981—1985.

Unele dintre comunicări au avut un pronunțat caracter de cercetare fundamental, prezentînd posibilitățile de obținere a unor noi clase de substanțe organice, ca, de exemplu: „Syndone și noi compuși de tip imidazolochinolinici" (F. Dumitrașcu, D. Răileanu).

O mare parte din lucrările prezentate în cadrul secțiunii „Substanțe active de suprafață" au oglindit preocupările privind elaborarea de produse care să înlocuiască produse similare din import în diferite ramuri industriale, ca, de exemplu: în industria construcțiilor de mașini și a hîrtiei: „Aspecte privind obținerea și domeniile de utilizare a agenților de suprafață propoxilați" (A. Spiridon, B. Albrecht, E. Maurer, R. Stoica); în industria farmaceutică și cea textilă: „Proprietăți superficial active ale unor săruri cuaternare de amoniu" (S. Larion, M. Marșeu, C. Toma, I. Stanciu); antispumanți în industria de îngrășăminte: „Aspecte privind utilizarea unor agenți de suprafață ca antispumanți în industria de îngrășăminte chimice" (A. Anghelescu, B. Albrecht, N. Gușatu, E. Ionescu, E. Pavlovici); auxiliari în industria pielăriei: „Noi agenți de gresare pentru industria pielăriei" (C. Popa, L. Dumitru, I. Deac, B. Bădărău, M. Maurer, R. Stoica).

S-au prezentat, de asemenea, date care au reflectat realizări în domeniul consumurilor energetice: „Aspecte privind detergenții destinați spălărilor la temperatură scăzută" (B. Secărescu, M. Măntescu).

În cadrul secțiunii „Chimie fizică" au fost susținute lucrări care au demonstrat prin tematica abordată contribuția acestei discipline la rezolvarea unor probleme practice și de actualitate ale industriei chimice, în special, și ale economiei naționale, în general.

Au fost abordate probleme legate de structura unor compuși din seria medicamentelor și de proprietățile lor în funcție de tehnologia de preparare, de calculul constantelor de forță ale unor compuși din seria eterilor halogenați și de determinări și calcule termodinamice pentru hexanitrobenzen, „Căldurile de combustie și de formare a unor intermediari organici" (I. Constantinescu, D. I. Marchi-

dan). Lucrarea „Combustie explozivă a sistemului etenă-propenă-aer" (V. Goşa, D. Popescu, N. I. Ionescu, D. Oancea) furnizează date de mare importanţă pentru securitatea instalaţiilor din industria chimică.

S-au prezentat informaţii privind sinteza şi caracterizarea unor materiale noi: „Mase ceramice cu structuri de β-alumină preparate prin metode netradiţionale" (C. Pârlog, V. Stancovschi, A. Brăileanu, D. Crişan, T. Surdeanu), „Noi complecşi chelatici tetracoordinaţi de Ni(II)" (A. C. Banciu) şi „O nouă metodă pentru obţinerea feritei de Ni" (M. Brezeanu, E. Segall, L. Patron, A. Conţescu, I. Ilie), precum şi probleme legate de rezolvarea programului energetic: „Stocarea energiei termice sub formă de căldură latentă de topire" (S. Zuca, M. Constantinescu, P. Pavel). Au fost comunicate metode noi elaborate în cadrul Centrului de chimie fizică şi anume: „Obţinerea şi măsurarea spectrelor Raman la substanţe în stare solidă" (M. Craiu) şi „Termodesorbţia programată aplicată în sistemul H_2—Pt/Al_2O_3" (T. Chirulescu, V. Lăcătuşu, M. Popa).

În cadrul secţiunii de „Electrochimie" s-au susţinut comunicări care s-au remarcat prin fundamentarea teoretică a metodelor experimentale originale elaborate şi prin interesul practic pe care îl prezintă acestea pentru controlul performanţelor electrozilor în diferite procese electrochimice, în operarea bateriilor şi în calculul şi determinarea vitezelor de coroziune. S-au evidenţiat lucrările: „Electrocatalizatori oxidici pentru anozi folosiţi în industria clorosodică" (I. Vartires, A. Bandi, C. Vass, A. Mihelis, C. Hainăroşie), „Coroziunea în sol a cuplului cupru-bronz" (G. Beizadea, E. Roman), „Studiul cineticii proceselor de electrod în sistemul de cloruri topite prin metoda potenţiostatică" (S. Steinberg, T. Vişan, A. Cotârţă) şi „Multielectrodul semiconductor / electrolit cu reacţii redox decurgînd cu supratensiune de transfer de sarcină pură. (I) Expresia admitanţei şi a potenţialului mixt. (II). Aplicaţii experimentale" (N. Bonciocat, N. Borda, S. Borca, L. Ivanov, S. Moldovan, A. Popovici).

Comunicările din secţiunea de „Chimie anorganică" s-au caracterizat printr-un pronunţat caracter tehnologico-aplicativ, abordînd unele dintre problemele importante ale chimicei. Preocuparea pentru reducerea la minimum a pierderilor metalice prin coroziune a fost reflectată în lucrările: „Fosfatarea amorfă a suprafeţelor feroase" (I. Strugariu, I. Bunghez) şi „Metodă de preparare a sărurilor de fosfatare cu utilizarea fosfatului de zinc" (I. Strugariu, I. Bunghez). Comunicarea „Unele probleme privind utilizarea rocilor fosfatice cu conţinut ridicat de ioni de magneziu la fabricarea fosfaţilor de amoniu" (M. Man, L. Tudor) s-a ocupat de lărgirea bazei de materii prime prin utilizarea resurselor sărace.

S-au prezentat, de asemenea, lucrări legate de producerea unor substanţe de mic tonaj şi înaltă puritate, ca, de exemplu fosfatul dicalcic de uz cosmetic sau fosfaţii de uz alimentar.

În cadrul secţiunii de „Chimie analitică" au fost prezentate aspecte privind utilizarea unor tehnici de analiză şi de caracterizare, ca spectrografia de emisie, cromatografia de gaze şi spectroscopia de absorbţie atomică, în ramuri avansate ale chimiei moderne.

Dintre comunicări se menţionează: „Analiza gaz-cromatografică a hidrocarburilor uşoare şi a gazelor permanente rezultate din conversia catalitică a metanolului" (P. Tomi, G. Pop, A. Pappia, D. Herghelegiu, M. Udrea), „Procedeu pentru determinarea gaz-cromatografică a compoziţiei gudroanelor de la cocserii" (S. Budrugeac, E. Puricel, T. Constantinescu, N. Palibrodă), „Studiul determinării impurităţilor din reactivi de înaltă puritate prin spectroscopia de absorbţie atomică" (G. Solomon, M. Popescu, V. Popescu) şi „Studiul spectral al unor reactivi de înaltă puritate folosind concentrarea chimică prealabilă a impurităţilor" (M. Frimescu).

În numeroase comunicări s-au remarcat prelucrarea statistică a rezultatelor, precum şi abordarea unor aspecte teoretice ale analizei instrumentale moderne. În lucrările din secţiunea „Cataliză şi procese catalitice" au fost prezentate aspecte teoretice şi practice privind mecanismul unor procese catalitice, probleme legate de studiul, prin metode fizico-chimice complexe, al proceselor de preparare a catalizatorilor: „Aspecte fizico-structurale ale sistemelor catalitice complexe pe bază de vanadiu, pentru oxidarea parţială a hidrocarburilor aromatice" (A. Spinzi, E. Burzo), „Echilibrul de adsorbţie a unor complecşi de Pd pe Al_2O_3" (C. Conţescu). S-au prezentat, de asemenea, date privind controlul cromatografic al proceselor catalitice sau optimizarea prin metode de analiză statistică a catalizatorilor industriali: „Optimizarea unui catalizator de tip Ni/suport pentru procesul de reformare cu abur a metanului" (M. Udrea, R. Moroianu, I. Udrea, C. Căpăţ, D. Crişan, L. Frunză, A. Caragheorghiopol, H. Căldăraru, S. Blejoiu).

Trebuie remarcat faptul că un număr de patru lucrări s-au ocupat de conversia oxidului de carbon, vizînd obţinerea de hidrocarburi în calitate de sursă energetică alternativă. Dintre acestea se poate menţiona lucrarea „Catalizatori pentru conversia gazului de sinteză în hidrocarburi" (I. Udrea, I. V. Nicolescu, G. Muscă, M. Udrea, R. Mănăilă),

Comunicările prezentate în secţiunea „Biotehnologie" materializează una dintre direcţiile de cercetare cele mai noi ale institutului, în cadrul programului energetic. S-a remarcat lucrarea „Testarea capacităţii de bioconversie a fitomasei acvatice la purtători de energie — etapă în elaborarea unor biotehnologii" (F. Macovei, I. Zamfirescu, D. Bănăţeanu, N. Angelescu, C. Săndulescu), care a prezentat testarea utilizării unor bacterii şi ciuperci pentru conversia fitomasei la metan prin fermentaţie anaerobă. Un interes deosebit au prezentat datele comunicării „Studiu comparativ privind obţinerea acidului gluconic cu enzime solubile şi insolubile" (T. Constantinescu, E. Popa, C. Lepădatu, E. Baron) pentru controlul unui proces de cataliză enzimatică.

Avîndu-se în vedere importanţa problemelor legate de ingineria chimică, ca parte componentă a procesului de cercetare, precum şi necesitatea angrenării institutelor de cercetare în eforturile de asigurare cu forţe proprii a aparaturii de cercetare, a fost organizată secţiunea de „Inginerie şi aparatură chimică". Lucrările prezentate au reflectat principalele preocupări ale cercetării chimice, conţinînd elemente referitoare la reducerea importurilor, a consumurilor de materii prime şi energie, valorificarea produselor secundare, îmbunătăţirea fiabilităţii şi funcţionarea instalaţiilor cu grad de pericol ridicat, autoutilarea cu aparate, utilaje şi instrumente de măsură. Folosirea tehnicilor moderne de calcul: „Utilizarea microcalculatoarelor programabile la stabilirea principalilor parametri tehnologici ai distilării" (Cl. Sfinţescu) a metodelor statistice de programare a experienţelor şi de prelucrare a datelor experimentale: „Corelarea parametrilor de lucru cu timpul de retenţie într-un extruder cu două şnecuri, cu ajutorul ecuaţiei de regresie" (M. Boborodea, M. Chiriţescu, C. Duţu), au arătat posibilitatea interpretării teoretice a unor lucrări cu caracter tehnologic. Un efect economic deosebit, constînd în reducerea consumurilor de formaldehidă şi de agent termic se obţine prin valorificarea rezultatelor prezentate în comunicarea „Influenţa regimului de lucru asupra funcţionării unui schimbător de căldură vertical tip termosifon" (T. Bota, T. Stoica, G. Teuşdea, L. Sârbu, J. Herşcovici).

Aşa cum a reieşit din cele menţionate la şedinţa de închidere a lucrărilor, la care a participat tovarăşul Mihail Florescu, ministru secretar de stat la C.N.S.T., comunicările prezentate au abordat o tematică foarte largă, determinată atît de structura organizatorică a institutului, cît şi de tematica foarte diversă a planului de cercetare. În condiţiile unei tematici foarte variate, pot fi, totuşi, remarcate cîteva probleme importante pentru economia naţională, care au făcut obiectul majorităţii comunicărilor: rezolvarea principial originală a unor probleme legate de surse de energie sau de scăderea consumurilor energetice la tehnologiile deja existente. Un număr mare de lucrări a fost consacrat elaborării şi perfecţionării tehnologiilor de valorificare a fracţiunilor petroliere prin obţinerea unor produse cu grad avansat de prelucrare. O importanţă corespunzătoare a fost acordată unor probleme aparent minore din punct de vedere ştiinţific, dar de mare importanţă practică: înlocuirea substanţelor din import cu produse indigene.

Aşa cum a reieşit din desfăşurarea lucrărilor Microsimpozionului, comunicările prezentate au permis evidenţierea unor tendinţe de cercetare pe viitor, în funcţie de cerinţele concrete ale industriei chimice şi ale altor ramuri industriale. Microsimpozionul a construit un nou prilej pentru efectuarea unui schimb de păreri şi de experienţă între reprezentanţii cercetării, învăţămîntului superior, proiectării şi producţiei, fapt ce va duce la îmbunătăţirea calităţii şi la creşterea eficienţei activităţii de cercetare din ICECHIM.

V. GRUBER
L. CONSTANTINESCU

Conductivitatea termică a elementelor

Valorile indicate în tabelul alăturat au fost stabilite şi evaluate pe baza datelor existente în literatura de specialitate pînă în august 1968. Ele au fost prelucrate prima dată pentru „National Standard Reference Data System" (NSRDS) pe baza unui contract încheiat cu „Ofice of Standard Reference Data" aparţinînd lui „National Bureau of Standards" din New-York. Tabelul reprezintă o sinteză a datelor existente în volumele 1—3 care fac parte din cele 13 volume „TPRC Data Book Series on Thermophysical Properties", Plenum Publishing Corp. New York. Cele 13 volume (însoţite de un index separat) conţin date reevaluate şi informaţii privind următoarele proprietăţi: conductivitate termică (vol. 1—3), căldură specifică (vol. 4—6), proprietăţi radiative termice (vol. 7—9), difuzivitate termică (vol. 10), viscozitate (vol. 11), expansiune liniară şi volumetrică (vol. 12 şi 13).

Valorile din paranteze sînt estimate sau extrapolate. Sinteza datelor din tabel a fost efectuată în colaborare de „Thermophysical Properties Research Center", Purdue University, West Lafayette, Indiana, S.U.A. şi Plenum Publishing Corp., Publisher of TPRC Data Book Series. Material prelucrat de dr. doc. D. I. Marchidan.

CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A ELEMENTELOR

Element	Conductivitate termică, Watt. metru^{-1}. Kelvin^{-1}				
	150 K	273 K	300 K	500 K	1000 K
Aluminiu	248	236	237	237 (s)	93,0 (l)
Argint	432	428	427	413	(374)
Argon (gaz, 1 atm)	0,00957	0,0164	0,0177	0,0264	0,0427
Arsen (policristalin)	—	(40,8)	35,6	(18,2)	—
Aur	335	318	315	309	(278)
Azot (gaz, 1 atm)	0,0139	0,0240	0,0260	0,0386	0,0631
Bariu	—	(18,5)	(18,4)	—	—
Beriliu (policristalin)	451	218	200	139	88,7
Bismut (// cu axa c)	8,26	5,54	5,28	4,38 (s)	(16,8) (l)
Bismut ($\perp$ pe axa c)	13,6	9,53	9,15	7,75 (s)	(16,8) (l)
Bismut (policristalin)	11,8	8,22	7,86	6,63 (s)	(16,8) (l)
Bor (policristalin)	91,0	31,7	27,6	14,1	(6,29)
Brom (lichid)	—	0,129	0,122	0,073	—
Cadmiu (// cu axa c)	86,4	83,5	83,0	78,8	—
Cadmiu ($\perp$ pe axa c)	108	104	104	98,5	—
Cadmiu (policristalin)	101	97,5	96,8	92,0	—
Calciu	—	(205)	(200)	(182)	—
Carbon (amorf)	0,903	1,36	1,43	1,87	2,46
Carbon (diamant, tip I)	1950	1000	900	—	—
Carbon (diamant, tip IIa)	6050	2630	2310	—	—
Carbon (diamant, tip IIb)	3260	1530	1350	—	—
Carbon (grafit, // cu presiunea de formare)	(67)	(98)	98	81	49
Carbon (grafit, $\perp$ cu presiunea de formare)	(94)	(131)	129	106	64
Carbon (grafit pirolitic, // cu planul straturilor)	4530	2230	2000	1130	530
Carbon (grafit pirolitic, $\perp$ cu planul straturilor)	23,0	10,6	9,5	5,4	2,5
Ceriu (policristalin)	(4,06)	(10,8)	11,4	(15,0)	—
Cesiu	(37,8)	(36,1)	35,9 (s)	20,5 (1)	17,5
Clor (gaz, 1 atm)	—	0,00793	0,00889	0,0156	—
Crom	129	94,8	90,3	84,8	65,3
Cobalt	139	104	99,2	(74,6)	—
Cupru	428	401	398	388	357
Disprosiu (policristalin)	9,38	10,5	10,7	(11,4)	—
Erbiu (policristalin)	13,4	14,4	14,3	(14,0)	—
Europiu	(16,9)	(14,4)	(14,2)	—	—
Fier	104	83,5	80,3	61,3	32,6
Fluor (gaz, 1 atm)	(0,0137)	(0,0254)	(0,0279)	(0,0455)	—
Fosfor (negru policristalin)	22,7	13,2	12,1	—	—
Fosfor (alb)	—	(0,250)	0,235 (s)	(0,167) (1)	—
Gadoliniu (policristalin)	10,1	10,1	9,28	—	—
Galiu (// cu axa a)	44,3	41,0	40,6 (s), 27,8 (1)	48,2 (1)	—
Galiu (// cu axa b)	91,8	88,4	88,3 (s), 27,8 (1)	48,2 (1)	—
Galiu (// cu axa c)	16,7	16,0	15,9 (s), 27,8 (1)	48,2 (1)	—
Germaniu	132	66,7	59,9	33,8	17,4
Hafniu (policristalin)	(25,1)	(23,3)	23,0	21,7	20,7
Heliu (gaz, 1 atm)	0,0950	0,142	0,150	0,211	0,363
Hidrogen (gaz, 1 atm)	0,0986	0,168	0,182	0,256	0,428
Holmiu (policristalin)	(13,7)	(12,9)	13,0	(14,1)	—
Indiu (policristalin)	93,9	83,7	81,7 (s)	(37,2) (1)	(52,4)
Iod	—	(0,481)	0,449 (s)	(0,0055) (g)	—
Iridiu	159	148	147	(141)	—
Kripton (gaz, 1 atm)	0,00501	0,00866	0,00942	0,0145	—
Lantan (policristalin)	10,9	13,1	13,5	(16,2)	—

continuare

Element	Conductivitate termică, Watt. metru^{-1}. Kelvin^{-1}				
	150 K	273 K	300 K	500 K	1000 K
Litiu	97,7	79,2	76,8 (s)	44,3 (1)	60,0
Luteţiu (// cu axa c)	26,1	23,6	23,2	—	—
Luteţiu (⊥ pe axa c)	15,2	14,0	13,8	—	—
Luteţiu (policristalin)	17,9	16,4	16,2	—	—
Magneziu	161	157	156	151 (s)	(84) (1)
Mangan	(6,64)	(7,68)	7,82	—	—
Mercur (// cu axa trig.)	36,0 (s)	7,82 (1)	8,34	11,0	(11,7)
		,,		12,8 la 770 K	
Mercur (⊥ pe axa trig.)	27,1 (s)	7,82 (1)	,,	,,	,,
Mercur (policristalin)	30,1 (s)	,,	,,	,,	,,
Molibden	149	139	138	130	112
Neodim (policristalin)	—	(16,5)	16,5	(17,3)	—
Neon (gaz, 1 atm)	0,0303	0,0464	0,0493	0,0678	0,105
Neptuniu (policristalin)	—	—	6,3	—	—
Nichel	121	94	90,5	72,1	71,8
				(63,8 la 631 K)	
Niobiu	(53,0)	(53,3)	(53,7)	56,7	64,4
Osmiu (policristalin)	(96,2)	(88,0)	(87,6)	86,9	—
Oxigen (gaz, 1 atm)	0,0138	0,0245	0,0267	0,0412	0,0417
Paladiu	(75,5)	(75,5)	75,5	75,5	—
Platină	74,0	71,5	71,4	72,2	78,6
Plumb	37,7	35,5	35,2	32,5 (s)	21,5 (1)
Plutoniu (policristalin)	3,99	6,16	6,74	—	—
Potasiu	(105)	(104)	102 (s)	47,9 (1)	31,3
Praseodim (policristalin)	9,26	12,0	12,5	(14,7)	—
Prometiu (policristalin)	—	—	(17,9)	(18,5)	(20,7)
Radiu	—	—	18,6	—	—
Radon (gaz, 1 atm)	—	(0,00331)	(0,00364)	(0,00586)	(0,0104)
Reniu (policristalin)	53,8	48,6	47,9	44,8	—
Rodiu	158	151	150	140	—
Rubidiu	(59,4)	(58,3)	58,2 (s)	31,8 (1)	23,7
Ruteniu (policristalin)	128	117	117	113	—
Samariu (policristalin)	9,24	13,3	13,3	(13,5)	—
Scandiu (policristalin)	14,9	15,7	15,8	—	—
Seleniu (// cu axa c)	7,62	4,81	4,52	—	—
Seleniu (⊥ pe axa c)	2,18	1,37	1,30	—	—
Seleniu (amorf)	0,204	0,428	0,528	—	—
Siliciu	409	168	148	76,2	31,2
Sodiu	133	135	132 (s)	81,5 (1)	58,3
Staniu (// cu axa c)	(60,2)	(52,7)	(51,5)	46,1 (s), 30,2 (1)	40,5 (1)
Staniu (⊥ pe axa c)	(86,7)	(75,9)	(74,2)	66,4 (s), 30,2 (1)	40,5 (1)
Staniu (policristalin)	(77,9)	68,2	66,6	59,6 (s), 30,2 (1)	40,5 (1)
Stibiu (policristalin)	35,6	25,5	24,3	19,4 (s)	27,0 (1)
Stronţiu	(44,6)	(36,4)	(35,3)	(28,0)	—
Sulf (policristalin)	0,430	0,287	0,269 (s)	0,160 (1)	—
Taliu (policristalin)	51,9	46,9	46,1	(42,1)	—
Tantal	(58,0)	57,4	57,5	58,2	60,2
Tehneţiu (policristalin)	—	(50,9)	50,7	49,8	—
Telur (// cu axa c)	8,93	4,42	3,96	2,51	—
Telur (⊥ pe axa c)	4,48	2,26	2,08	1,51	—
Terbiu (policristalin)	10,2	10,3	10,4	—	—
Titan (policristalin)	27,0	22,4	21,9	19,7	(20,7)
Toriu	(48,6)	(49,0)	49,1	49,8	(51,5)
Tuliu (// cu axa c)	22,4	24,2	24,2	—	—
Tuliu (⊥ pe axa c)	12,6	14,0	14,1	—	—
Tuliu (policristalin)	15,2	16,8	16,8	—	—
Uraniu (policristalin)	23,6	27,0	27,6	31,7	43,9
Vanadiu	(32,4)	(31,3)	(31,5)	33,1	38,6
Wolfram	210	182	178	149	121
Xenon (gaz, 1 atm)	(0,0029)	0,00516	0,00562	0,00881	—
Yterbiu	(42,3)	(35,4)	(34,9)	(33,7)	—
Ytriu (policristalin)	(15,6)	(16,0)	16,2	(18,0)	23,5
Zinc (policristalin)	122	122	121	111 (s)	67,3 (1)
Zirconiu (policristalin)	(27,8)	(23,2)	22,7	21,0	23,7

recenzie

* * * Stereochemistry, Basic Concepts and Applications. **Stereochimie. Noţiuni de bază şi aplicaţii.** M. Nógrádi. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981, 282 pag.

Stereochimia s-a născut acum circa 130 de ani prin lucrările celebre ale lui Pasteur, lucrări care au devansat cu aproape 10 ani apariţia unei teorii corecte a structurii compuşilor organici. Dacă teoria structurii compuşilor organici a provocat explozii în dezvoltarea tuturor ramurilor chimiei organice cunoscute în a doua jumătate a secolului trecut şi a condiţionat şi apariţia a altor numeroase ramuri, principiile teoriei stereochimice a compuşilor carbonului, formulate în 1874 de van't Hoff şi Le Bel, au întîmpinat la început neîncredere, iar mai tîrziu un interes restrîns. Stereochimia cunoaşte o dezvoltare rapidă abia în secolul nostru, lucrările lui Ingold, Hughes şi colaboratorilor lor, pe de o parte şi ale lui Barton, pe de altă parte, constituind deşteptarea interesului pentru stereochimie. Apariţia unor tehnici experimentale noi (metode fizice, RMN şi metode chiroptice) a provocat însă în ultimii 30 de ani o explozie în toate compartimentele stereochimiei. Astăzi, stereochimia este una din ramurile chimiei cele mai atrăgătoare în cercetare şi care poate promite cele mai nebănuite aplicaţii în domenii pe cît de felurite pe atît de actuale şi utile. Aceste idei constituie fire conducătoare ale lucrării de faţă.

În prefaţa la această carte, profesorul W.D. Ollis (Universitatea din Sheffield, Anglia) subliniază faptul că Dr. Nógrádi este unul din cercetătorii care în ultimii ai au adus prin studiile lor contribuţii interesante în dezvoltarea stereochimiei. Prin aceasta autorul are autoritatea şi competenţa elaborării unui subiect, pe cît de interesant pe atît de dificil. Cartea Dr. Nógrádi este împărţită în trei capitole, fiecare dintre acestea fiind consacrat unuia dintre aspectele cele mai importante ale stereochimiei.

Capitolul I (pag. 1—111), cu ponderea cea mai mare, tratează principiile de bază ale stereochimiei statice. În structura sa, capitolul are două subcapitole, „Configuraţie şi chiralitate" (pag. 1—93) şi „Conformaţia compuşilor carbonului" (pag. 93—111). În primul subcapitol, la început, se definesc pe scurt: parametrii geometriei moleculare, elementele şi operaţiile de simetrie, elementele de chiralitate. Se prezintă clasificarea Schönfliess a moleculelor după simetria lor şi convenţiile Fischer şi Cahn-Ingold-Prelog, cu accentul pe ultima dintre acestea, după cum este şi normal. Se acordă o atenţie deosebită asupra aplicării regulii secvenţei în cazul moleculelor prezentînd cele patru tipuri de chiralitate (chiralitate centrală, axială, planară şi elicoidală). În continuare se discută compuşii cu mai multe centre de chiralitate în moleculă, compuşii ciclici şi aciclici fiind trataţi în două secţiuni diferite ale subcapitolului. O atenţie deosebită în tratare o capătă metodele experimentale pentru determinarea configuraţiilor absolute şi relative. Se dau astfel exemple tipice pentru aplicarea metodelor chimice (argumente simetrice, fig. 37, argumente bazate pe echilibrarea epimerilor, fig. 38, argumente bazate pe transformări chimice care nu implică centrul chiral, fig. 39, corelări chimice pentru compuşi prezentînd chiralitate axială sau planară, fig. 42). Accentul principal se pune însă pe metodele fizice şi dintre acestea pe metodele chiroptice, dispersie optică rotatorie şi dicroism circular. Ultima secţiune a primului subcapitol este dedicată metodelor de scindare a racemicilor. Subcapitolul următor (1.2) discută în principal conformaţia etanului, a n-butanului şi a ciclohexanului, precum şi a unor sisteme ciclice sau heterociclice înrudite (fig. 64—65). Prin această tratare autorul introduce noţiunile de bază ale analizei conformaţionale.

Capitolul al doilea (p. 112—179), intitulat Stereochimia dinamică, are de asemenea două subcapitole, „Metodele stereochimiei dinamice" (p. 112—133) şi „Cinetica schimbărilor configuraţionale şi conformaţionale". Dintre metodele stereochimiei dinamice se discută, îndreptăţit, metodele bazate pe rezonanţă magnetică nucleară. Pentru înţelegerea acestor metode, autorul introduce principiile de bază ale cineticii chimice (secţiunea 2,1.3) precum şi unele noţiuni de bază ale stereochimiei, ca, de exemplu, noţiunea de grupă homotopică (fig. 66), grupă enantiotopică (fig. 67) şi grupă diastereotopică (fig. 68, 69). Subcapitolul următor este limitat la procese de topomerizare (homo-, enantio- şi diastereotopomerizate). Se discută în acest cadru: racemizarea şi epimerizarea, inversiile configuraţionale (inversia piramidală la un centru tricoordinat, inversia configuraţiei la un centru pentacoordinat), rotaţia împiedecată şi echilibre conformaţionale în sisteme ciclice.

Ultimul capitol este dedicat stereochimiei aplicate (pag. 180—268) şi are ca subcapitole: „Reactivitate şi simetria moleculară" (pag. 180—242) „Stereochimia proceselor enzimatice" (pag. 242—260), „Stereochimia în polimeri isotonici (pag. 260—264) şi „Stereochimia unor complecşi anorganici" (pag. 265—268). Aplicaţiile cunoscute astăzi ale stereochimiei sînt numeroase şi autorul, în cadrul pe care şi l-a propus, nu putea avea spaţiul necesar nici chiar pentru o schiţă a acestor aplicaţii. Este totuşi meritul autorului că a ştiut să aleagă exemple cît mai reprezentative care să ilustreze aplicaţiile stereochimiei. Astfel, în primul subcapitol volumul cel mai mare îl ocupă principiile stereochimiei reacţiilor concertate, a căror tratare teoretică a fost recent recunoscută prin acordarea premiului Nobel lui Roald Hoffmann şi Kenichi Fukui, doi dintre autorii care au contribuit în măsura cea mai mare în tratarea teoretică a acestor reacţii. Aplicaţiile cele mai spectaculoase la stereochimie sînt probabil în domeniul biochimiei, o ştiinţă a cărei dezvoltare nu ar fi fost posibilă fără existenţa fundamentului stereochimic. Acoperirea acestui domeniu ar fi necesitat o lucrare de dimensiuni mult mai mari decît cele ale lucrării de faţă. Totuşi, cum domeniul nu putea fi ignorat, autorul a tratat numai unul din aspectele stereochimiei cu aplicaţii în biochimie, aspectul dinamic, acela al proceselor enzimatice. Este iarăşi meritul autorului că a ilustrat acest capitol cu o reacţie enzimatică, care chiar dacă nu este considerată printre cele mai importante procese biochimice, este unul dintre cele mai frumoase exemple care pot reda fascinaţia studiilor stereochimice.

Lucrarea lui Nógrádi poate fi caracterizată ca fiind o lucrare didactică prin excelenţă. Autorul stăpîneşte arta de a prezenta probleme complicate într-o formă simplă, accesibilă şi atrăgătoare, intercalînd în tratarea principiilor de bază şi exemple din cercetarea problemelor stereo chimice actuale.

Nici o carte de stereochimie, de dimensiunile celei de faţă, nu poate avea pretenţia de a acoperi domeniul. Dacă primele cărţi de stereochimie, redactate de autori celebri, au făcut o asemenea încercare, cărţile de stereochimie apreciate de publicul de astăzi sînt cele care cuprind numai principiile de bază. Cartea lui Nógrádi îmbină caracteristicile unei cărţi clasice de stereochimie cu cele ale unei cărţi care să corespundă unor cerinţe actuale. Ar fi fost de dorit ca literatura citată (169 indicaţii de literatură) să fi cuprins mai puţine lucrări din a doua sferă de informaţii şi mai multe trimeteri la literatura originală.

În lucrările de stereochimie materialul grafic însoţitor este uneori mai important decît textul. Trebuie subliniat că autorul a ilustrat expunerea sa prin desene executate ireproşabil şi totodată deosebit de sugestive. Editura s-a străduit să le prezinte grafic corespunzător (ceea ce nu realizează editurile noastre), chiar dacă uneori tehnoredactarea nu este cea mai potrivită (de ex., fig. 20). Referentul recomandă cu căldură lucrarea lui Nógrádi tuturor celor care vor să se iniţieze în stereochimie.

FL. BADEA

noutăți pe meridiane

tehnico-științifice

Realizări și perspective în industria de biosinteză

În ultimul deceniu, pe plan mondial, biosinteza și-a găsit tot mai multe aplicații, ea devenind o ramură industrială tot mai importantă în dezvoltarea economiei mondiale. Unul din exemplele ilustrative în acest sens îl constituie înlocuirea zahărului din sfeclă sau trestie cu fructoza din porumb. Prin anii '70, cînd prețul zahărului a crescut brusc, S.U.A., care era un mare importator de zahăr, a început să studieze folosirea porumbului. În acest sens, s-au pus la punct un procedeu nou de hidroliză a amidonului cu ajutorul glucoamilazei, precum și un procedeu de izomerizare a glucozei cu ajutorul glucoizomerazei la fructoză. În acest mod, s-a reușit să se obțină un sirop cu un conținut ridicat în fructoză, a cărui putere de îndulcire este mai mare decît a zaharozei. Datorită acestor enzime, producția de fructoză a crescut considerabil depășind, în prezent, 3 mil. t, iar pentru anul 1990 se apreciază că aceasta va acoperi peste jumătate din necesarul de zahăr al țării. În prezent, principalul consumator de sirop de fructoză este industria alimentară și, în special, cea a băuturilor răcoritoare.

Ideea folosirii siropului de fructoză în locul zaharozei s-a extins și în alte țări. Astfel, în Franța, una dintre cele mai mari companii producătoare de zahăr din sfeclă preconizează hidroliza enzimatică a siropului de zaharoză obținut din sfeclă la fructoză, cu ajutorul unei invertaze. Randamentul de conversie al zaharozei într-o moleculă de fructoză și una de glucoză este de 60—70 %. În prezent, în S.U.A., compania Cetus, una dintre cele mai cunoscute companii specializate în ingineria genetică, cercetează un procedeu, de asemenea, enzimatic, de cristalizare a fructozei pentru a comercializa „zahărul din porumb" sub formă solidă. Autorii acestui procedeu consideră că acesta va deveni eficient din punct de vedere economic pînă în anul 1985.

Prima instalație industrială cu o capacitate de producție de cîteva mii de tone pe an fructoză pură va fi pusă în funcțiune în 1983, costul ei fiind apreciat la circa anul 100 mil. dolari. Pentru anul 1985 se preconizează realizarea unei instalații de fructoză pură cu o capacitate de producție de 450 000 t/an, din care produsul va rezulta la un cost de zece ori mai mic decît cel actual al produselor uzuale pe care le va înlocui. Din aprecierile companiei rezultă că, la nivelul anului 1985, dintre agenții de îndulcire cu un conținut caloric redus, la care valoarea producției va reprezenta în S.U.A. circa 11 mrd. dolari, producția enzimatică de fructoză va atinge 5—6 mrd. dolari.

De altfel, această companie a anunțat realizarea de noi tehnologii bazate pe ingineria genetică, care prezintă un deosebit interes. Printre acestea figurează un vaccin nou, realizat pe baza unui DNA modificat, care urmează a fi în curînd industrializat și folosit ca vaccin împotriva dezinteriei la porcine, și noi reactivi biosintetici destinați depistării precoce a maladiilor infecțioase și, în mod deosebit, a sifilisului și a toxoplasmozei.

Un alt produs al bioingineriei pentru care valoarea producției la nivelul 1985 se estimează că va atinge 8 mrd. dolari, respectiv echivalent cu cel al antibioticelor, este interferonul uman, o proteină antivirală cu largi perspective de utilizare. De asemenea, compania Cetus a anunțat că pînă în anul 1983 va lansa și noi microorganisme modificate genetic, ce urmează să fie încorporate în sol împreună cu semințele, care să contribuie la creșterea cantității de azot atmosferic fixat de plante, în vederea măririi randamentelor culturilor agricole, fără a se mai recurge la folosirea de îngrășăminte chimice ca azot.

Pentru obținerea unor randamente superioare cu ajutorul enzimelor, acestea sînt extrase și separate de microorganismele care le produc și apoi, după purificare, sînt fixate pe suporți atît naturali (celuloză, agaroză etc.), cît și sintetici (polistiren, poliacrilonitrili) sau minerali (sticlă poroasă, argilă etc.). Recent, au fost puse la punct și tehnici de înglobare a enzimelor în microcapsule cu pereți semipermeabili. Toate aceste tehnici permit refolosirea enzimelor prin unități genetice, care vor putea obține enzime hiperproducătoare, cu activități de zeci sau chiar sute de ori mai mari decît cele cunoscute în prezent.

Toate aceste premise au deschis largi acțiuni de cercetare în vederea extinderii folosirii enzimelor în noi domenii industriale. Astfel, compania nord-americană Standard Oil of California a încheiat recent un contract cu compania Cetus pentru realizarea de către aceasta a unui procedeu enzimatic în fază-pilot de conversie enzimatică a etilenei și propilenei în glicolii respectivi. Alte companii petrochimice, ca Dow Chemical și Monsanto, fac, de asemenea, cercetări susținute pentru industrializarea unor procedee similare.

În Franța, unde industria enzimatică a început să se dezvolte rapid abia în ultimii ani, principalele produse realizate cu ajutorul enzimelor sînt dextroza și sorbitolul, acesta din urmă la un nivel de producție de 100 000 t/an. Ample cercetări pe linia extinderii proceselor enzimatice se desfășoară și în U.R.S.S., R. F. Germania și Japonia. Industria chimică va beneficia, în primul rînd, de utilizarea noilor tehnologii enzimatice. Dintre acestea, un procedeu nou pentru obținerea l-lizinei pe cale enzimatică a fost pus la punct în Franța în fază de laborator, iar un procedeu de obținere a l-metioninei, de asemenea pe cale enzimatică, a fost industrializat în Japonia, la nivel de 250 t/an.

În Italia și S.U.A. s-au pus la punct în fază-pilot procedee pentru fixarea beta-glucoxidazei, pentru transformarea lactozei din lapte în glucoză și galactoză. Instalații-pilot similare au fost puse la punct și în Anglia și Noua Zeelandă.

În Brazilia și S.U.A., unde s-au pus la punct noi procedee enzimatice pentru hidroliza amidonului în glucoză cu ajutorul enzimelor și a trecerii acesteia în alcool etilic cu ajutorul amiloglucoxidazei, sînt în curs de construcție instalații industriale.

Un alt domeniu de perspectivă al industriei de biosinteză este cel privind utilizarea biomasei pentru obținerea alcoolului. În vederea realizării acestui obiectiv, cercetări extinse sînt în curs în numeroase țări. Ele sînt axate pe hidroliza celulozei cu ajutorul celulazei în procese continue. Cercetări încă timide, dar, totuși, inițiate, se desfășoară și pe linia obținerii hidrogenului printr-un proces combinat de fotosinteză vegetală și hidrogenază bacteriană.

Dintr-un studiu efectuat în S.U.A. cu privire la producția de enzime din țările capitaliste în anul 1975, rezultă că cinci enzime asigură aproximativ 80% din producția totală. Acestea sînt proteazele, al căror volum de producție atinge anual 500 t, amiloglucoxidazele, a căror producție atinge 300 t/an, amilazele, cu un volum de producție similar, glucoizomerazele, cu o producție de 50 t/an, și un grup de enzime microbiene, a căror producție atinge 10 t/an. Specialiștii apreciază că în perioada 1975—1985 producția de amilaze se va dubla, cea de amiloglucoxidaze se va tripla, iar cea de glucoizomeraze va crește de peste 4 ori. Singurele enzime al căror viitor apropiat nu este cert sînt lactaza și celulazele, volumul acestora fiind determinat de rezultatele cercetărilor în curs, cu privire la obținerea lor pe cale industrială în condiții foarte eficiente din punct de vedere economic.

ECN 1003/81 M.L.

Noi tehnologii chimice axate pe reducerea consumurilor energetice

Dacă se încearcă să se analizeze retrospectiv direcția principală de cercetare în industria chimică din ultimele trei decenii, se constată că în timp ce în deceniul al șaselea principala direcție de cercetare era folosirea hidrocarburilor pentru obținerea de produse înlocuitoare a unor materiale convenționale, ca: lîna, bumbacul, pielea, lemnul, metalele, sticla etc., respectiv dezvoltarea producției de produse petrochimice, în deceniul al șaptelea direcția principală de dezvoltare s-a axat în mai mică măsură pe diversificarea producției de mare tonaj și în mai mare măsură pe realizarea unor procedee noi, mai eficiente, pentru produsele deja realizate, orientarea principală fiind reducerea consumurilor de materii prime. În deceniul al optulea și, în special, în cea de-a doua jumătate a acestuia, ca urmare a creșterii prețului țițeiului, direcția principală de cercetare în industria chimică a constat în realizarea unei noi generații de tehnologii cu consumuri energetice substanțial reduse.

Cîteva exemple recent apărute în publicațiile de specialitate confirmă pe deplin această orientare. Astfel, la Institutul de tehnologia gazelor din Chicago s-a pus la punct un nou procedeu de obținere a fosforului elementar din fosfați, cu ajutorul energiei solare. Din punct de vedere chimic, noul procedeu, nu se deosebește de cel convențional, în sensul că fosforul se obține tot din amestecul de fosfați, nisip și cărbune, dar reactorul nu mai este încălzit electric, ci cu ajutorul energiei solare, la temperaturi de ordinul a 1300°C. Reactorul solar a fost realizat și experimentat și se estimează că noul procedeu prezintă interes pentru obținerea fosforului elementar în locuri apropiate de zăcămintele mari de fosfați, amplasate în zone abundent însorite. Pe această cale se reduce complet consumul de energie electrică în obținerea fosforului și cu 75% costul transportului, în comparație cu cel al rocilor fosfatice.

Un alt procedeu care prezintă, în perspectivă, mult interes este obținerea clorului din sare, fără consum de energie electrică. Noul procedeu constă din tratarea unei topituri de clorură de sodiu, în care este dizolvată o mică cantitate de persulfat de sodiu și pentaoxid de vanadiu, cu acid clorhidric, în locul energiei electrice fiind folosită energia termică, ce poate fi obținută prin arderea cărbunilor bruni, a lignitului, a gudroanelor sau a lemnului. Cercetările efectuate în fază de laborator permit să se tragă concluzia că procedeul va deveni industrializabil în următorii cinci ani, el prezentînd ca principal avantaj faptul că nu mai sînt necesare investițiile aferente termocentralelor care asigură în prezent energia electrică necesară funcționării instalațiilor de electroliză.

O altă categorie de produse în a căror realizare se află înglobată o mare cantitate de energie o reprezintă fibrele poliamidice. Pe baza unui studiu efectuat de compania olandeză DSM, rezultă că din costul total al materiilor prime necesare realizării lor, costul energiei ocupă, în prețurile actuale, o pondere de 40—50%. Paralel cu cercetările ce se efectuează pentru reducerea consumurilor energetice, s-au făcut ample analize și cu privire la eficiența policaprolactamei (nylon 6), în comparație cu cea a nylonului 66 (acid adipic condensat cu hexametilendiamină). Din studiile făcute rezultă că policaprolactama (nylonul 6) se realizează cu randamente mai bune, raportate la cantitatea de carbon folosită în materiile prime necesare, decît nylonul 66. Astfel, în timp ce la fabricația nylonului 66 randamentul în carbon al materiilor prime folosite este între 65 și 70%, la nylonul 6 este cu cel puțin 6% mai mare. Diferențele de randament se datoresc, în principal, pierderilor de carbon și de azot din sinteza acidului adipic. Această diferență de randament se reflectă nu numai în consumul de materii prime, ci și în investiția specifică.

Pentru capacități de producție egale, instalațiile pentru fabricarea nylonului 66 sînt în medie ca 25% mai costisitoare decît cele necesare fabricării nylonului 6.

O altă consecință a importanței randamentului de transformare a materiilor prime în alegerea tehnologiilor constă în faptul că în viitor vor fi alese acele procedee care asigură randamente de transformare mai bune, chiar dacă realizarea lor implică investiții mai mari. Pe această linie se întrevede ca, în viitor, procedeul de obținere a caprolactamei din fenol să ocupe o pondere tot mai importantă.

În comparație cu fibrele acrilice și cele poliesterice, experții apreciază că consumurile mai mari energetice necesare fibrelor poliamidice și, implicit, costurile mai mari ale acestora sînt compensate de superioritatea lor din punctul de vedere al proprietăților mecanice. În ceea ce privește fibrele artificiale celulozice, acestea au în perspectivă o poziție bună, datorită faptului că pentru proprietățile mecanice pe care le au și care sînt acceptabile ele necesită consumuri energetice moderate. O foarte bună poziție din punct de vedere energetic o prezintă polipropilena. Preocupări intense pe linia îmbunătățirii randamentelor energetice există și în domeniul acumulatorilor electrici. Astfel, în S.U.A., compania Allied Corporation a realizat un acumulator care la capacitate egală are o zecime din greutatea acumulatorului cu plumb și o treime din volum. Specialiștii companiei apreciază că, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, acest acumulator va fi realizat pe scară industrială. Electrozii sînt confecționați fie din poliacetilenă, fie din polifenilenă. Fiecare dintre aceste materiale prezintă și avantaje și dezavantaje. Poliacetilena poate fi prelucrată în filme foarte subțiri și flexibile, în timp ce polifenilena nu poate fi prelucrată decît sub formă de plăci rigide. În schimb, polifenilena este mai stabilă și suportă tensiuni mai mari decît poliacetilena.

Un produs la a cărui tehnologie se caută în mod insistent realizarea unor economii energetice în ultimii ani este amoniacul, pentru care hidrogenul necesar se obține din gazul de sinteză. Odată cu hidrogenul rezultă oxid sau bioxid de carbon, care trebuie separate înainte de introducerea hidrogenului în amestec cu azotul în reactorul de sinteză a amoniacului. Oxidul de carbon este un compus relativ greu de separat de hidrogen, dar poate fi transformat catalitic, în prezența apei, în bioxid de carbon și hidrogen, mărind, astfel, randamentul global în hidrogen. Bioxidul de carbon este mult mai ușor de separat de hidrogen decît oxidul de carbon. Inițial, separarea se desfășoară prin absorbția acestuia sub presiune într-o soluție cuproamoniacală. Dificultățile întîmpinate la recuperarea soluției cuproamoniacale au dus la elaborarea unor noi tehnologii, printre care sînt de menționat spălarea gazelor cu metanol, cu monoetanolamină sau cu soluție de carbonat de potasiu. În ultimii ani, odată cu creșterea prețurilor materiilor prime, care în acest caz sînt și prețioase resurse energetice, s-a acordat o atenție deosebită separării bioxidului, în vederea reducerii consumului energetic și a creșterii eficienței producției de amoniac. Deși numai cu cîțiva ani în urmă aceste procedee de o nouă generație apăreau de-a dreptul sofisticate și de neaplicat din cauza creșterii investiției specifice, au devenit acum competitive. În general, s-a trecut la folosirea de solvenți fizici care pot duce la economii energetice de pînă la 4 MJ/kg amoniac.

Cantitatea de căldură necesară regenerării solvenților în cazul folosirii monoetanolaminei și a soluțiilor de carbonat de potasiu a evoluat după cum urmează:

Procedeul	kJ/g mol. CO_2
Monoetanolamină proc. pre Amineguard	209
Monoetanolamină, proc. Amineguard II	140
Monoetanolamină proc. Amineguard III	116
Proc. Benfield-amine (regenerare cu o treaptă)	107
Monoetanolamină proc. Amineguard IV	88
Proc. Benfield-amine (regenerare cu o treaptă, evaporare rapidă a soluțiilor sărace)	88
Proc. Benefield-amine (regenerare cu 2 trepte, evaporare rapidă a soluțiilor sărace)	76
Proc. Benfield-amine (regenerare cu 2 trepte, evaporare rapidă a soluțiilor sărace, pompă de căldură).	63

Din examinarea acestui tabel rezultă că perfecționările aduse tehnologiei de separare a bioxidului de carbon cu ajutorul monoetanolaminei au făcut posibilă reducerea consumului de energie pentru regenerarea solventului la sub 50% din cel inițial.

În paralel cu îmbunătățirea tehnologiilor existente, s-a propus și experimentat folosirea sitelor moleculare pentru adsorbția oxidului și a bioxidului de carbon, precum și a metanolului. Din datele culese, rezultă că o linie tehnologică cu site moleculare are o capacitate maximă corespunzătoare unei instalații de amo-

niac de 600 t/zi. Pentru instalația de capacități mai mari sînt necesare două sau chiar trei linii de site moleculare. Datorită faptului că sitele moleculare adsorb și azotul, acesta trebuie introdus în amestecul de gaze după ce hidrogenul a fost purificat prin circuitul de site. În consecință, în cazul folosirii de site moleculare instalația de amoniac trebuie echipată atît cu o instalație de lichefiere a aerului, cît și cu un compresor de azot, în timp ce în procedeele convenționale instalația este echipată numai cu un compresor de aer, ceea ce duce la creșterea investiției specifice cu circa 7%, dar cheltuielile de producție sînt mai reduse.

ECN 10002/1980 M.L.

Progrese în recuperarea uraniului din rocile fosfatice

Evitarea răspîndirii de compuși radioactivi pe suprafața terenurilor agricole, pe de o parte, și lipsa tot mai acută de combustibili convenționali ce se face resimțită pe plan mondial pe de altă parte, a făcut ca în ultimii ani problema recuperării uraniului din fosfați să devină tot mai actuală.

Cea mai simplă și eficientă cale de recuperare a uraniului din fosfați este cea de separare a lui în timpul prelucrării acestora în procesul de fabricare a acidului fosforic, pe cale umedă, întrucît pe parcursul acestui proces aproximativ 70—80% din uraniul existent în fosfați trece într-o formă recuperabilă. Majoritatea procedeelor de extracție constau din tratarea acidului fosforic cu 28—32% P_2O_5 cu un solvent organic. După o amestecare energică a celor două faze și o decantare pentru separarea acestora, uraniul este separat din solvent, care este reciclat.

Dintre numeroșii solvenți folosiți, cei mai folositori par a fi următorii:

— acidul octilpirofosforic (OPPA);
— acidul di-2-etilhexilfosforic (DEPA);
— trioctilfosfinoxidul (TOPO);
— un amestec de acizi mono- și dioctilfenilfosforic (OPAP).

Procedeele de recuperare a uraniului pot fi grupate, în funcție de solventul folosit, în următoarele categorii:

— procedee care folosesc numai OPPA;
— procedee care folosesc un amestec DEPA—TOPO;
— procedee care folosesc într-un ciclu de extracție un amestec DEPA—TOPO și OPPA într-un al doilea ciclu.

Cele mai vechi instalații de recuperare a uraniului au folosit ca solvent OPPA. Dintre ele, una singură mai folosește în prezent acest solvent, și anume instalația de la Tampa din S.U.A., aplicînd procedeul Gardinier. În acest procedeu acidul fosforic este, în prealabil, răcit și limpezit și apoi amestecat cu șpan de fier în reactoare cu tambur rotativ pentru reducerea uraniului hexavalent la uraniu tetravalent. După o prealabilă decantare, are loc filtrarea acidului fosforic înainte de a fi supus extracției propriu-zise. Aceasta constă din trecerea lui printr-o serie de extractoare în contracurent cu o soluție de petrol lampant, conținînd 3% OPPA. După extracție, masa rezultată este supusă decantării pentru separarea celor două faze. Faza acidă este filtrată pentru reținerea ultimelor picături de solvent, acidul filtrat fiind restituit instalației. Solventul cu uraniul extras din acidul fosforic este tratat cu acid fluorhidric, cu formarea de tetrafluorură de uraniu, care precipită. Precipitatul este separat prin filtrare, iar solventul este reintrodus în circuit. Precipitatul de tetrafluorură de uraniu este dizolvat în acid azotic în prezența hidroxidului de aluminiu, cu formarea de nitrat de uranil, care este purificat prin extracție cu tributilfosfat. Soluția apoasă de nitrat de uranil astfel purificată este tratată cu amoniac, pentru obținerea diuranatului de amoniu, care prin calcinare duce la formarea de U_3O_8.

Un alt procedeu folosind ca solvenți un sistem DEPA—TOPO a fost pus la punct în S.U.A. de către laboratorul național de la Oak Ridge. În acest procedeu, circuitul primar de extracție servește la concentrarea în uraniu a unei soluții de acid fosforic și constă din extragerea uraniului din acid cu un amestec DEPA—TOPO și din redizolvarea lui într-o cantitate comparativ mai mică de acid fosforic proaspăt. În circuitul secundar de extracție uraniul este extras tot cu ajutorul acelorași solvenți, din concentratul de uraniu rezultat de la circuitul primar de extracție.

În procedeul Prayon, pus la punct și aplicat industrial în Belgia, acidul fosforic este pretratat înaintea extracției, în mai multe etape. După o răcire prealabilă care accelerează depunerea impurităților, acidul fosforic este decantat și filtrat, și apoi purificat în continuare prin trecerea lui printr-o coloană de absorbție umplută cu cărbune activ. Cărbunele este regenerat periodic. Prin această purificare majoritatea substanțelor organice existente în acidul fosforic brut sînt eliminate.

În continuare, procesul de pretratare a acidului fosforic constă dintr-o fază de oxidare în care are loc trecerea ionilor de fier bivalenți în ioni trivalenți. Oxidarea are loc în prezența unui agent puternic oxidant, ca de exemplu apa oxigenată.

Extracția uraniului din acidul astfel pretratat are loc într-o serie de extractoare, în contracurent cu un amestec DEPA—TOPO în lampant. După separarea fazelor prin decantare, solventul conținînd uraniu este amestecat cu o mică cantitate de acid fosforic, în care s-au adăugat ioni de fier bivalenți, întrucît în prezența acestora uraniul hexavalent este redus la uraniu tetravalent, față de care amestecul DEPA—TOPO are o afinitate mult mai mică. În aceste condiții, concentrația în uraniu a acidului fosforic folosit la extracția lui din amestecul de solvenți devine de 65—70 ori mai mare în comparație cu concentrația inițială.

Recuperarea uraniului din acidul fosforic în care el a fost concentrat constă din oxidarea lui la forma hexavalentă, urmată de o nouă extracție cu amestecul DEPA—TOPO.

Acest procedeu realizat pe scară industrială în numeroase variante tehnologice, determinate în oarecare măsură și de compoziția și natura rocilor fosfatice folosite, este aplicat în numeroase instalații, mai ales în S.U.A.

În Franța, Compania generală de materiale nucleare (Cogema) a pus la punct un procedeu propriu de recuperare a uraniului folosind același sistem de solvenți, dar într-un singur ciclu de extracție. Noul procedeu a fost experimentat într-o instalație-pilot, unde s-a dovedit a fi industrializabil; el nu a fost, însă, industrializat pînă în prezent.

În procedeul Cogema, acidul fosforic este întîi răcit sub vid de la 65 la 35°C. După răcire i se adaugă niște agenți aditivi cu proprietăți absorbante menite să rețină impuritățile organice, precum și un agent de floculare. După amestecare și decantare, acidul limpezit este fie trimis la extracția uraniului, fie este pretratat în continuare, în funcție de puritatea realizată. Astfel, în cazul în care acidul fosforic pretratat așa cum s-a arătat are un conținut ridicat de substanțe organice, îndeosebi solubili în solvenți organici, acesta este trecut printr-o coloană umplută cu granule de cărbune activ, care reține prin absorbție majoritatea acestor impurități.

De asemenea, în funcție de valența ionilor de uraniu, acidul este necesar a fi uneori supus unui proces de oxidare cu ajutorul aerului, al oxigenului sau al apei oxigenate, pentru asigurarea existenței întregii cantități de uraniu la forma hexavalentă.

Extracția uraniului din acidul fosforic astfel pretratat se face cu un amestec DEPA-TOPO într-un amestec de hidrocarburi alifatice. La extracție au fost folosite atît extractoare cu agitator, cît și coloane pulsatoare. După extracția din acid fosforic, uraniul trece în solventul organic menționat. De aici este extras cu apă și din apă precipitat cu amoniac sub formă de diuranat de amoniu.

Ținînd seamă de faptul că solvenții de tip OPPA sînt mai ieftini decît cei DEPA-TOPO, o serie de companii au cercetat, pus la punct și aplicat industrial un procedeu de recuperare a uraniului, în care la prima extracție se folosește solventul OPPA, iar la a doua amestecul DEPA-TOPO. Se poate afirma chiar că pe acest principiu în S.U.A. s-au pus la punct două procedee, din care unul este folosit în S.U.A. și celălalt în Canada.

Primul procedeu pus la punct de United Nuclear Corp. și denumit UNC cuprinde trei trepte de extracție cu solvent în contracurent. În acest procedeu toate impuritățile organice din acid sînt eliminate sub formă de emulsii, care pot fi eliminate prin filtrare. După acest pretratament, acidul fosforic conține su-

ficienţi ioni de fier bivalent încît să asigure menţinerea ionilor de uraniu la starea de tetravalenţi, aşa încît ei sînt extraşi cu ajutorul unui solvent cu OPPA.

Extracţia are loc într-o baterie de extractoare montate în cascadă şi cuprinzînd şapte trepte. Pentru eliminarea solventului din acid s-a pus la punct un sistem de flotaţie cuprinzînd 20 de trepte.

Uraniul existent în solvent este oxidat cu ajutorul apei oxigenate pentru trecerea la forma hexavalentă. După oxidare, uraniul este extras din solvent cu ajutorul unei mici cantităţi de acid fosforic, printr-un sistem de scrubere în contracurent, în zece trepte.

În procedeele care folosesc la prima extracţie OPPA, acidul fosforic trebuie să aibă iniţial o concentraţie de 40% P_2O_5, în timp ce în cele care folosesc ca solvent amestecul DEPA—TOPO, concentraţia acidului fosforic folosit poate fi şi de 30%.

Din acidul fosforic în care uraniul se află concentrat după extracţia din OPPA, uraniul este reextras cu DEPA-TOPO şi apoi precipitat prin spălare cu o soluţie de carbonat de amoniu.

În Canada se foloseşte la recuperarea uraniului procedeul ESI, în care acidul este răcit în prealabil la temperatura de 50°C şi tratat cu un agent de floculare pentru limpezire. Apoi i se adaugă şpan de fier, pentru asigurarea menţinerii uraniului în stare tetravalentă. Purificarea finală se face prin filtrare cu filtre cu nisip.

Extracţia uraniului din acid fosforic se face în cinci trepte cu OPPA. Din solvent, uraniul este reextras cu acid fosforic de 30% P_2O_5 şi apoi oxidat cu apă oxigenată. Din concentratul de uraniu astfel obţinut el este extras într-o instalaţie de extracţie în patru trepte, cu ajutorul amestecului DEPA-TOPO. Din solvenţi, uraniul este extras cu o soluţie de carbonat de sodiu. După extracţie, acesta este tratat cu acid sulfuric şi amoniac, centrifugat şi uscat.

Cercetări pentru punerea la punct a unor procedee similare se fac şi în Israel şi în Coreea de Sud.

Întrucît prin noile procedee de fabricare a acidului fosforic şi, în special, prin procedeul hemihidrat, acesta rezultă direct la o concentraţie de minimum 40% P_2O_5, solventul OPPA devine instabil, iar coeficientul de extracţie în sistemul DEPA-TOPO scade rapid odată cu creşterea concentraţiei acidului fosforic. În S.U.A., Compania TVA a iniţiat cercetări în vederea adaptării procedeelor actuale la noile condiţii. Printre acestea sînt de menţionat recuperarea uraniului din extrasul DEPA-TOPO cu ajutorul soluţiilor de carbonat de amoniu, precum şi o extracţie în flux continuu în primul ciclu de extracţie cu solventul OPPA.

Compania Exxon a încercat un nou procedeu de extracţie a uraniului din acid fosforic, folosind aşa-numita tehnologie cu membrane lichide. În acest procedeu, extracţia uraniului are loc cu ajutorul unei emulsii apă—hidrocarburi, care conţine simultan atît agentul de extracţie, cît şi cel de spălare. Emulsia se prezintă sub forma unor globule sferice, în al căror centru se află acid fosforic iar la exterior, solventul organic. Acest solvent, care conţine în el dizolvat un amestec DEPA—TOPO, constituie membrana lichidă, în timp ce soluţia apoasă centrală conţine un agent de reducere. Membrana lichidă este stabilizată cu ajutorul unui agent tensioactiv. Cînd emulsia este amestecată cu acidul fosforic, uraniul tetravalent este complexat de solventul DEPA—TOPO în membrană, iar complexul rezultat este transportat în interiorul globulei la faza apoasă. Aici are loc reducerea uraniului hexavalent la tetravalent, faţă de care, sistemul DEPA—TOPO, avînd o afinitate redusă, nu îi mai permite ieşirea complexului prin membrana globulei.

După extracţie, emulsia este trimisă la un vas de dezemulsionare, din care faza apoasă bogată în uraniu este prelucrată printr-o nouă extracţie, ca şi în procedeele convenţionale. Noul procedeu prezintă o serie de avantaje în comparaţie cu celelalte procedee descrise şi devenite, faţă de acesta, convenţionale. Printre acestea se numără economia de investiţii, ca urmare a renunţării la răcirea acidului fosforic în faza de pretratare şi la eliminarea compuşilor organici, volume mai mici de utilaje etc.

Succinta descriere a procedeelor folosite sau în curs de aplicare pentru recuperarea uraniului din fosfaţi reflectă importanţa pe care o are această problemă în actuala conjunctură economică mondială, în care preocuparea valorificării integrale a materiilor prime extrase constituie o necesitate de prim ordin.

Phosph. Potass. nr. 112/1981

M.L.

Un procedeu nou de preparare a clorurii de vinil

Societatea AKZO Zont Chmie a pus la punct un procedeu nou de preparare a clorurii de vinil cu un consum mai mic de energie. O instalaţie-pilot va fi pusă în funcţiune în anul 1983, şi dacă rezultatele vor fi satisfăcătoare se va trece la producţia industrială la sfîrşitul acestui deceniu. Prin acest procedeu se economiseşte energie, deoarece se utilizează un sistem redox care conţine trimetilamină hidroclorură, clorură cuprică şi iod pentru a clorura etilena la etilendiclorură. Trimetilamina, hidroclorura şi hidroxidul de sodiu s-au obţinut cu un randament mare cînd trimetilamina a reacţionat cu sare. Etilendiclorura obţinută prin procedeul nou este îndepărtată prin stripare cu abur la presiune joasă şi este convertită la clorură de vinil. În procedeul convenţional de producere a clorurii de vinil se utilizează clorul gazos obţinut prin electroliza sării, pentru a converti etilena la etilendiclorură. Deoarece procedeul Akzo nu consumă electricitate pentru electroliză şi necesită numai abur la presiune joasă, este posibilă o economie importantă de energie. Un alt avantaj sînt cheltuielile de investiţii scăzute, deoarece nu se utilizează temperaturi şi presiuni înalte. De asemenea, noul procedeu este mai sigur din punctul de vedere al sănătăţii şi al mediului înconjurător, deoarece nu se utilizează clor gazos.

ECN nr. 999, 1981, p. 30

L. B.

Prevenirea formării depunerilor de sulfat de calciu

În timpul producerii H_3PO_4 prin procedeul cu semihidrat se formează un nămol de $CaSO_4$. 0,5 H_2O în H_3PO_4. Acest nămol este filtrat, utilizînd, de preferinţă, un filtru rotativ cu talere, şi turta de pe filtru este spălată în mai multe trepte cu H_2O şi/sau H_3PO_4 diluat, pentru a se recupera H_3PO_4. Soluţia de spălare este circulată de la o treaptă de spălare din nou la prelucrare. Depunerea gipsului pe filtru este redusă prin adăugarea a 0,0005—0,2%gr. (raportat la greutatea soluţiei) dintr-un aditiv, folosit împotriva depunerilor, la soluţia de spălare, după separarea de cristale şi înainte de colectarea pentru recirculare la cristale. Aditivul se introduce printr-o deschidere în ventilul central, sub talerul filtrului. De asemenea aditivul se adaugă, de preferinţă, numai la filtratele care conţin $< 30\%$ gr. P_2O_5. Astfel, la o filtrare cu spălarea în trei trepte, aditivul se adaugă numai la filtratele de la ultimele două spălări. Aditivii potriviţi includ agenţii activi de suprafaţă anionici şi/sau neionici.

Fertilizer Abstr. nr. 10, oct. 1981, p. 320

L. B.

Un nou procedeu de fabricare a siliciului

Cercetătorii de la Universitatea din Stanford-California au brevetat un procedeu nou de fabricare a siliciului. Acesta este un procedeu de electroliză, la temperatură înaltă, a pămînturilor de diatomee, care produc siliciu cu o puritate de 99,98%. Acest procedeu este analog cu procedeul Hall de producere a aluminiului, pus la punct în anul 1886 şi care se utilizează şi în prezent. Costul de producţie a siliciului prin acest procedeu este estimat la 2 dolari/kg (depinde în principal de preţul energiei electrice).

Information Chimie, hebdo nr. 638, iul. 1981, p. 13

L. B.

Un procedeu nou de fabricare a acidului sulfuric

Majoritatea instalaţiilor de acid sulfuric construite în ultimul deceniu au utilizat procedeul cu „contact dublu". Conform

acestui procedeu, bioxidul de sulf este convertit în trioxid de sulf pe un catalizator într-un convertizor cu straturi multiple. Pentru a mări randamentul de conversie, înainte de a trece prin toate straturile din convertizor, gazul trece printr-un turn de absorbție intermediar, unde se îndepărtează trioxidul de sulf; gazul este apoi returnat în convertizor și trecut prin straturile rămase.

Cercetătorii de la Universitatea din Vaterloo, Canada, au examinat posibilitatea creșterii randamentului conversiei bioxidului de sulf și al reducerea emisiilor de bioxid de sulf. În experiențele de laborator s-au utilizat, în loc de un singur strat de convertizor final, două straturi în paralel, care sînt alimentate alternativ, unul cu gaz care conține SO_2 și celălalt cu aer pur. Rezultatele au arătat că ciclurile mai scurte sînt mai bune, deși cicluri mai scurte de 10 min nu au fost încercate (5 min utilizînd gaz care conține SO_2, 5 min utilizînd aer pur). S-a comparat prețul de cost al unei instalații noi de preparare a acidului sulfuric utilizînd tehnologia ciclică cu cel al unei instalații ce utilizează absorbția dublă, și de asemenea prețul de cost ce rezultă din adăugarea unei instalații de tratare a gazului rezidual la o instalație existentă cu absorbție simplă și din convertirea instalației la o tehnologie ciclică sau la absorbția dublă și s-a ajuns la concluzia că în toate cazurile utilizarea tehnologiei ciclice este cea mai favorabilă.

Sulphur, nr. 156, sept-oct. 1981, p. 46.

L. B.

·cooperare-dezvoltare

Uzinele de azot Pet din Ungaria vor pune în funcțiune o nouă instalație de amoniac, pe lîngă cele 3 instalații existente, cu o capacitate de peste 400 000 t/an N. În același loc există 2 instalații de uree care produc 45 000 t/an N și 92 000 t/an N și 3 instalații de azotat de amoniu cu o capacitate de peste 170 000 t/an N, precum și 2 instalații mari de acid azotic. De asemenea, mai există instalații pentru producerea a 600 000 t/an îngrășăminte complexe.

Fertilizer International, nr. 146, aug. 1981, p. 8

L. B.

Societățile Toros Fertilizer and Chemical Industry din Istambul au dat în funcțiune un complex de îngrășăminte compuse la Ceyhan, aproape de Adana—Turcia. Una dintre instalații are o capacitate de 130 000 t/an fosfat monoamonical (MAP), care, împreună cu ureea, se va utiliza ca un intermediar în instalația de granulare pentru producerea a 330 000 t/an îngrășăminte compuse. Deși această instalație poate produce efectiv diferite calități de îngrășăminte compuse, principalul produs va fi 20—20—0.

Fertilizer International, nr. 146, aug. 1981, p. 8

L.B.

Soc. Arabe des Angrais Phosphates Azotes (SAEPA) din Tunisia a ales procedeul Kaltenbach, a lui Thuring, pentru noua sa instalație de azotat de amoniu pentru explozivi, care va avea o capacitate de 50 t/zi perle cu porozitate mare. Această instalație va fi construită în apropiere de instalația de acid azotic, cu o capacitate de 257 000 t/an, și de instalația de azotat de amoniu pentru îngrășăminte, cu o capacitate de 110 000 t/an N, care sînt în curs de construcție tot pentru SAEPA la Gabes. Toate aceste instalații sînt prevăzute să intre în funcțiune în iunie 1982.

Fertilizer International, nr. 146, aug. 1981, p. 9

L. B.

Societatea Chemical Industries of Northern Greece a încheiat un contract cu Krebs din Franța pentru reamenajarea instalației sale de acid fosforic de la Salonica. Lucrările sînt prevăzute să fie terminate în iulie 1982 și atunci capacitatea instalației va fi de 360 t/zi P_2O_5 și va utiliza procedeul Diplo a lui Rhône-Poulenc. Chemical Industries of Northern Greece are un complex de îngrășăminte substanțial cu instalații pentru producerea acidului azotic, a acidului sulfuric, a acidului fosforic, a azotatului de amoniu, a superfosfatului triplu (18 000 t/a) și a îngrășămintelor complexe (500 000 t/an).

Phosphorus and Potassium nr. 114, iul. aug. 1981, p. 13

L. B.

Societatea Laporte Industries a anunțat că va construi o instalație nouă pentru producerea bioxidului de titan prin procedeul cu clorură, la Stallingborough, unde a existat o instalație de producere a bioxidului de titan prin procedeul cu sulfat. Noul procedeu este mult mai eficient și nu produce poluarea apei, ca cel cu sulfat.

Sulphur, nr. 156, sept-oct. 1981, p. 16

L. B.

În India, societatea Vidalu Chemical and Manufacturing Industries va construi o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 16 500 t/an, în apropiere de Calcuta. De asemenea, în India se va construi un complex nou de îngrășăminte fosfatice cu o capacitate de 300 000 t/an, aproape de Paradeep, în Orissa. În prima fază va intra în funcțiune o instalație de granulare a fosfatului diamoniacal cu o capacitate de 150 000 t/an, iar în a doua fază, o altă instalație de fosfat diamonical cu aceeași capacitate. Pentru a reduce dependența de materialele intermediare importate, se vor construi o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 561 000 t/an, precum și una de acid fosforic cu o capacitate de 198 000 t/an.

Sulphur, nr. 156, sept-oct. 1981, p. 18

L. B.

Societatea Dharamsi Morarji Chemicals Co. (DMCC) din India va construi în Sri Lanka o instalație de sulfat de aluminiu cu o capacitate de 16 500 t/an și una de acid sulfuric cu o capacitate de 16 500 t/an. India va furniza bauxita necesară pentru fabricarea sulfatului de aluminiu. Ambele instalații vor fi situate, probabil, în apropiere de Colombo.

Sulphur, nr. 156, sept-oct. 1981, p. 19

L. B.

În Franța, ca urmare a cererilor crescute de azotat de amoniu, societatea UKF va extinde capacitatea prin construirea de noi instalații pentru producerea acidului azotic și a azotatului de amoniu. Aceasta din urmă va fi situată la Gonaix și va avea o capacitate de 300 000 t/an, fiind prevăzută să intre în funcțiune în anul 1984. Investițiile pentru această instalație se vor urca la aproximativ 400 mil. franci, iar tehnologia ce se va utiliza aparține firmei Stamicarbon.

Fertilizer International, nr. 149, noiemb. 1981, p. 1

L. B.

Societatea Bangladesh Chemical Industries Corp. (BCIC) va construi prima instalație de granulare din țară. Know-how-ul va fi furnizat de Stamicarbon, iar construcția va fi realizată de HCG din Olanda. Instalația va fi situată în același loc cu cea de superfosfat triplu (TSP) existentă la Chittagong, va avea o capacitate de 25 t/h TSP granulat și este prevăzută să intre în funcțiune în anul 1983. Scopul construirii acestei instalații este de a reduce pierderile de TSP care au loc atunci cînd aceasta este sub formă de pulbere.

Fertilizer International, nr. 149, noiemb. 1981, p. 12

L.B.

din țările socialiste

Noi tehnologii realizate în R. D. Germană

a Combinatul chimic de la Leuna s-au pus la punct noi tehnologii pentru prelucrarea țițeiului, precum și o serie de noi catalizatori.

Printre noii catalizatori sînt de menționat cei destinați următoarelor procese:

— hidrofinarea fracțiunilor de hidrocarburi pentru motorină și benzină;

— hidrocracarea fracțiunilor de hidrocarburi;

— reformarea fracțiunilor de benzină;

— hidrogenarea selectivă a benzinei de piroliză și a altor fracțiuni de hidrocarburi;

— izomerizarea aromaticelor pentru obținerea de hidrocarburi aromatice C_8 pornind de la benzina de reformare;

— procese de metanizare.

Procedeul de hidrocracare a motorinei sau a fracțiunilor distilate sub vid, pus la punct la Combinatul de la Leuna, decurge cu ajutorul hidrogenului în prezență de catalizatori în pat fix la presiuni ridicate. Acest procedeu permite ca, în funcție de cererea de produse finite sau în funcție de materiile prime disponibile, să se obțină în condiții corespunzătoare, în proporțiile dorite, produsele necesare. El se caracterizează în principal prin faptul că permite obținerea din fracțiuni mai grele a unei benzine cu un indice octanic ridicat. Din motorine, prin procedeul Leuna de hidrocracare, se obțin o fracțiune de benzină similară cu cea rezultată de la reformarea catalitică, precum și o motorină cu performanțe bune pentru pornirea motoarelor la rece.

Tot la Combinatul Leuna s-a pus la punct și un nou procedeu de hidrogenare selectivă a benzinei de piroliză, respectiv a fracțiunii ce distilă între 35 și 180°C. Această fracțiune bogată în hidrocarburi aromatice poate fi folosită după hidrogenarea selectivă fie sub formă de componente ale benzinei de calitate superioară, fie pentru obținerea de hidrocarburi aromatice ultrapure. Procesul de hidrogenare decurge în două faze. În prima fază are loc un proces de stabilizare a compușilor instabili existenți în benzina de piroliză. În cea de-a doua fază, care este necesară atunci cînd se urmărește obținerea de hidrocarburi aromatice ultrapure, are loc separarea aromaticelor de hidrocarburile olefinice și de combinațiile heterociclice.

Principalul avantaj al acestui procedeu constă în faptul că permite obținerea unor fracțiuni din care se pot separa cu ușurință benzenul, toluenul și hidrocarburile aromatice C_8.

Procesul de stabilizare are loc la temperaturi relativ joase, de exemplu în cazul în care se urmărește obținerea unui amestec de benzen—toluen—xileni, temperatura de lucru nedepășind 350°C.

Tot pe linia hidrogenărilor selective, Combinatul Leuna a pus la punct și un procedeu de hidrogenare selectivă a acetilenei din fracțiunea C_2. Procedeul prezintă mult interes, întrucît aplicat, fracțiunii C_2 rezultată din prioliză, în cazul hidrogenării întregii cantități de acetilenă conținută, randamentul în etilenă poate spori cu 1%. Activitatea și selectivitatea ridicată a catalizatorului permit aplicarea acestui procedeu în domenii largi de variație a compoziției fracțiunii C_2 folosite și a temperaturii reactorului.

Ținînd seamă de utilitatea monometilcaprolactamei ca solvent atît în procedeul AREX, cît și în procedeul Gazelan, la Combinatul chimic de la Leuna s-a pus la punct un procedeu pentru obținerea acestuia prin metilarea catalitică, în fază gazoasă, a caprolactamei la temperaturi ridicate și la presiune atmosferică. După sinteză, pînă la distilare fracționată, are loc o separare a caprolactamei nereacționate de monometilcaprolactamă, care apoi se rectifică pentru purificare. Monometilcaprolactama are în prezent în industria petrochimică multiple utilizări, datorită atît stabilității sale termice și chimice ridicate, cît și faptului că are o acțiune corosivă minimă asupra aliajelor uzual folosite. Astfel, acest produs se utilizează pe scară tot mai largă la extracția hidrocarburilor aromatice, la dezacidificarea gazelor naturale și de sinteză, la separarea directă a stirenului din benzinele rezultate din procesul de piroliză și la separarea tiofenului și a benzenului din fracțiunile brute rezultate din gudroanele de cocserie.

Pentru reducerea poluării mediului înconjurător ca urmare a utilizării oleumului în industria petrochimică și de prelucrare a țițeiului și a cantităților mari de acid sulfuric diluat rezultate, la Leuna s-a pus la punct pe scară industrială un procedeu de recuperare a bioxidului de sulf din gaze și acizii reziduali existenți. El constă din recuperarea bioxidului de sulf și cuprinde două faze:

— separarea termică a acidului sulfuric, din acizii reziduali, la temperaturi variind între 1000 și 1200°C, cu descompunerea acestuia la bioxid de sulf;

— răcirea gazelor conținînd bioxidul de sulf și valorificarea acestuia la fabricarea acidului sulfuric, a sulfului elementar sau a bioxidului de sulf lichid.

Pentru desulfurarea gazelor naturale sau de sinteză conținînd hidrogen sulfurat, mercaptani și sulfuri, la Leuna s-a pus la punct un procedeu de purificare selectivă în care compușii cu sulf sînt absorbiți și ulterior desorbiți cu ajutorul monometilcaprolactamei. În comparație cu procedeele convenționale, noul procedeu se caracterizează printr-o selectivitate ridicată față de compușii cu sulf.

Folosind un procedeu propriu pentru obținerea caprolactamei pornind de la fenol, tot la acest combinat s-a pus la punct și un procedeu continuu pentru obținerea policaprolactamei prin polimerizare hidrolitică. Concepția reactorului de polimerizare permite obținerea unei poliamide de calitate superioară și constantă, cu cheltuieli reduse de investiții. Polimerizarea are loc într-un reactor tubular de o construcție specială, care asigură o durată de staționare uniformă și egală a polimerului de-a lungul întregii secțiuni a țevilor. Evacuarea din reactor se face prin filiere. Firele obținute sînt transformate în benzi și apoi granulate. Granulele sînt purificate de caprolactama nereacționată prin spălare cu apă. După spălare, granulele sînt trecute automat printr-un uscător la temperaturi sub 100°C, în atmosferă de azot.

Pentru obținerea de tuburi și profile s-au pus la punct linii de extrudere de mare productivitate.

În colaborare cu Institutul pentru procedee petrochimice din Leningrad, cercetătorii din R. D. Germană au pus la punct un procedeu nou de oxosinteză, ce a permis construirea și punerea în funcțiune a unei prime instalații pentru obținerea a 2-etilhexanolului și a butanolilor în anul 1979 în U.R.S.S. În anul 1981, o a doua instalație a fost pusă în funcțiune la Perm.

În acest procedeu propilena în amestec cu gazul de sinteză sînt introduse într-un reactor la temperaturi și presiuni ridicate în prezența unui catalizator de cobalt în soluție. După detentă și stabilizarea catalizatorului, masa de reacție este supusă distilării. Prin această operație se separă *n*-butiraldehidă de *i*-butiraldehidă, de butanoli și de soluția de catalizator care se reciclează.

Următoarea fază constă în hidrogenarea catalitică a butiraldehidelor rămase la *n*-butanol și *i*-butanol. Separarea amestecului de butanoli în cei doi componenți se face prin distilare.

Procedeul permite realizarea de linii tehnologice cu o capacitate de prelucrare de pînă la 60 000 t/an propilenă, cu un randament ridicat în *n*-butiraldehidă.

În prezent, cercetătorii sovietici în colaborare cu cei din R. D. Germană colaborează în cadrul unui nou acord guvernamental pentru punerea la punct a unui nou procedeu pentru obținerea de alcooli grași superiori pornind de la normal parafinele obținute prin procedeul Parex, care sînt supuse în prealabil unei dehidrogenări pentru obținerea olefinelor corespunzătoare. Printr-un procedeu de oxosinteză ce face obiectul acestor cercetări se preconizează obținerea de oxoalcooli tensioactivi. Aceștia se prevede a fi utilizați în industria extracției țițeiului, pentru mărirea gradului de recuperare al acestuia din zăcămînt.

Normal parafinele se obțin dintr-o fracțiune C_{10}—C_{18} prin absorbție selectivă, pe baza unui procedeu original pus la punct la Combinatul chimic de la Bitterfeld. Acest procedeu, denumit Parex, ce folosește pentru absorbție selectivă un zeolit de tipul zeosorb 5 AM permite obținerea unor *n*-parafine de înaltă puritate, motorina din care se extrag avînd după deparafinare o foarte bună comportare la frig. Prima instalație Parex funcționează în Bulgaria, iar în U.R.S.S., funcționează trei instalații.

RDG (DDR) Export 1981

M. L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studii tensiometrice ale fenomenului de udare. I. Unele efecte ale rugozității suprafeței. A fost efectuat un studiu teoretic al efectului rugozității asupra proprietăților de udare ale unui cilindru cu simetrie axială, bazat pe echilibrul formelor meniscului pe suprafețele solide. În acest mod s-a explicat mecanismul udării suprafețelor și s-a arătat că pe suprafețe unidirecționale, distribuite arbitrar, pantele maxime ale suprafețelor determină valoarea și unghiul de contact al meniscului. Influența pantelor suprafeței se micșorează cu scăderea înălțimii asperităților, iar uneori aceasta conduce la unele salturi neechilibrate, suprapuse cu salturile mari din timpul procesului de umezire.

BAYRAMLI, E., VAN DE VEN, T. G. M. și MASON, S. G., Can J. Chem., 59, nr. 13, 1 iul. 1981, p. 1954—1961.

I. B.

Efectul ionilor de piridină substituiți asupra naftalinei și a derivaților ei hidrogenați. Solubilitățile 1,2,3,4-tetrahidro-și decahidronaftalinelor în apă și în soluții apoase de cloruri de piridină substituită au fost măsurate cu metode cromatografice. Pe baza unor analize radiochimice au fost determinate solubilitățile naftalinei în D_2O și în soluții de D_2O a compușilor piridinici. Rezultatele obținute, corelate cu cele anterioare privind solubilitatea naftalinei în apă, au permis determinarea constantelor Setschenow și în acest mod a fost evaluată influența ionilor de piridină substituiți asupra naftalinei și a derivaților ei hidrogenați.

VESALA, A., PERKOLA, T. și LONNBERG, H., Finn. Chem. Lett., nr. 3—4, 1981, p. 40—43.

I. B.

Cinetica aminării polistirenului clorometilat însoțită de accelerare și decelerare. Constantele de viteză ale reacțiilor chimice ale polimerilor cu molecule mici, în soluții omogene, cresc sau descresc în timpul reacțiilor, așa cum s-a observat la aminările polistirenului clorometilat. Această temă a fost studiată de diverși cercetători. Autorul a examinat și reexaminat cinetica aminărilor polistirenulu clorometilat însoțită de accelerarea și decelerarea vitezelor de reacție. Din conversiile fracționale calculate, în cazul reacției polistirenului clorometilat cu 2-amino-1-butanol în dioxan, se constată o accelerare, pe cînd la reacția polimerului cu trietilamină, în dimetilsulfoxid, se observă o decelerare. S-au urmărit de asemenea cineticile cuaternizării trietilaminei cu polistiren clorometilat în dimetilformamidă. Parametrii de activare ale reacțiilor sînt discutate în legătură cu mecanismul reacției respective. Se conclude că accelerarea și decelerarea sînt datorate formării unor legături de hidrogen, cît și a efectului electrostatic manifestat de grupele vecine în stările de tranziție respective.

KAWABE, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 7, iul. 1981, p. 1914—1919.

E. B.

Cercetări cu privire la cinetica reacției de formare a ureei. Reacția de formare a ureei se desfășoară în două etape, din care etapa a doua (deshidratarea carbaminatului) are un caracter reversibil și slab exoterm determinînd astfel desfășurarea procesului. Numeroasele procedee industriale de obținerea ureei se deosebesc între ele prin modul de separare a ureei formate și recircularea reactanților neintrați în reacție. În unitățile de sinteză ale proceselor moderne de stripare a CO_2, respectiv NH_3, care au loc preponderent în domeniul de temperaturi 160—190°C și de presiuni de 14 MPa sau mai mari, separarea celor două etape de reacție ($2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_4OCONH_2$ și $NH_4OCONH_2 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O$) se face la distanță mare. Reactorul de uree poate fi considerat în acest caz ca o cascadă anizotermă de reactoare în care cantitatea de căldură pentru deshidratarea carbaminatului rezultă prin condensarea unei părți din gazele reziduale NH_3 și CO_2. Autorii au încercat să derive parametrii cinetici ai deshidratării carbaminatului din datele unui complex industrial de sinteză a ureei, care lucrează anizoterm. Din aceste date (fluxuri de materiale, conversie, profile de temperatură) și folosind un model de cascadă de trepte de agitare, se pot obține factorul preexponențial și energia de activare a reacției de formare a ureei.

KÜMMEL, R., KÜGLER, L., BENDEL, H. și JASCHE, K., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 9, sept. 1981, p. 463—465.

E. B.

Cinetica oxidării etanului de oxidul de azot depus pe oxid de mangan. A fost studiată, într-un sistem în flux la presiunea atmosferică și temperaturi de 573—673°K, reacția catalitică dintre etan și oxid de azot depus pe oxid de mangan. Produsele de reacție conțineau azot, CO_2, N_2O și apă. Viteza de formare a N_2O s-a menținut constantă în intervalul de temperatură studiat, iar energiile de activare a formării azotului și a bioxidului de carbon au crescut. Pe baza datelor cinetice obținute a fost stabilită ecuația de viteză a procesului, care concordă foarte bine cu datele experimentale. Mecanismul procesului desfășurat pe suprafața catalizatorului este complex și pentru interpretarea acestuia a fost propusă o schemă care implică interacțiunea reactanților cu stratul adsorbit. Rezultatele obținute în infraroșu sugerează posibilitatea formării unui intermediar nitrat pe suprafață.

ROSS, R. A. și FAIRBRIDGE, C., Can. J. Chem., 59, nr. 14, 15 iul. 1981, p. 2232—2238.

I. B.

Studiul cinetic al rezistenței la solvoliză a difenildiselenofosfatului de potasiu. În lucrare se discută solvoliza difenildiselenofosfatului de potasiu. Pe baza caracterizării reactivului prin spectre în RMN și IR se determină pe cale indirectă constanta de disociere a acidului difenildiselenofosforic, găsindu-se $(1{,}0 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-2}$/l în CH_3OH, respectiv $(2{,}8 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-2}$/l în C_2H_5OH. Se dă mecanismul de solvoliză a diarildiselenofosfaților.

BUSEV, A. I., JACIMIRAKAJA, N. T. și NENNING, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 108, nr. 1, 1981 p. 1—7.

A. W.

Studiul interacțiunii superficiale a NO și CO pe catalizator de Rh/Al_2O_3, prin măsurători spectroscopice în IR Autorii au examinat interacțiunea NO + CO pe 5% Rh/Al_2O_3, prin spectroscopie în IR între 25 și 400°C. Benzile de absorbție observate la 2195 și 2272 cm^{-1} au fost atribuite izocianatului (M—NCO) de suprafață. Formarea complexului de izocianat a fost urmărită în funcție de timp, temperatură și presiunea gazelor reactante. La 100°C a fost detectată o bandă caracteristică pentru izocianatul de suprafață, intensitatea ei maximă apărînd la 200°C și la un raport NO/CO = 1 : 2. Formarea izocianatului a fost observată și pe o suprafață oxidată, însă o intensitate ușor măsurabilă s-a obținut numai la temperaturi mai ridicate. Studiul reacțiilor NO adsorbit cu CO a relevat o interacțiune moleculară între speciile de NO adsorbite și CO. S-a presupus că această interacțiune de suprafață favorizează disocierea NO, iar apoi formarea izocianatului la temperaturi mai joase. Se prezintă cîteva rezultate privind efectul suportului, care determină în principiu așezarea, formarea și stabilitatea benzii de izocianat la frecvențe mai mari (banda de absorbție a variat cu suportul între 2 210 și 2 317 cm^{-1}). S-a sugerat că complexul de izocianat se formează pe rodiu (banda de absorbție este la 2 195 cm^{-1}), dar migrează rapid la suport.

SOLYMOSI, F. și SÁRKÁNY, J., Magy. Kém. Folyóirat, 87, nr., 10, oct. 1981 p. 433—441.

A. W.

Catalizatori de $Cu\text{-}SiO_2$ pentru ciclodimerizarea buta-1,3-dienei. Prin schimbul ionic, respectiv impregnarea diferiților adsorbanți de SiO_2 cu ioni Cu^+, respectiv Cu^{2+}, se pot obține catalizatori pentru ciclodimerizarea buta-1,3-dienei. Selectivitatea și activitatea acestor catalizatori depind atît de proprietățile texturale ale suportului de SiO_2, cît și de modul de fixare a ionilor de metal catalitic activi. Autorii au studiat prin metode spectroscopice centrele active ale unor catalizatori de $Cu-SiO_2$ și au stabilit activitatea acestor catalizatori la ciclodimerizarea buta-1,3-dienei. Ei au ajuns la concluzia că ionii Cu^{2+} fixați pe suporturi cu conținut ridicat

de silice pot fi caracterizaţi drept ioni de suprafaţă coordinativ nesaturaţi, indiferent de modul cum au ajuns la suprafaţa eterogenă a suportului (prin schimb ionic sau prin impregnare). Ei au o simetrie octaedrică denaturată spre o simetrie tetragonală, din care cauză, la ocuparea a două sau trei poziţii de coordinaţie, la ionii de cupru, prin ioni O^{2-}, la suprafaţa suportului, restul de poziţii pe metal pot interveni într-o reacţie catalitică a moleculelor reactante. S-a stabilit că activitatea şi selectivitatea catalizatorilor de $Cu-SiO_2$ depind de metoda de preparare a catalizatorului, crescînd în seria: schimb ionic din soluţii de amoniac < schimb ionic din amoniac lichid < sticle hidratate < impregnare.

JAHN, E., RENGER, P., JANOWSKI, F. şi WOLF, F., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 8, aug. 1981, p. 410—414.

E.B

Îmbunătăţirea randamentului în furan la oxidarea crotonaldehidei prin modificarea catalizatorului de acid 12-molibdofosforic. Recent s-a găsit că eteropolicompuşii, cum este acidul 12-molibdofosforic, sînt eficienţi drept catalizatori pentru formarea furanului din crotonaldehidă şi că sarea de cesiu a acestui acid conduce la randamente mai mari decît acidul în sine. Autorii au urmărit în ce măsură înlocuirea parţială este influenţată performanţa catalizatorului cînd în acesta se adaugă diverşi cationi sau se înlocuieşte molibdenul prin vanadiu sau wolfram. S-a demonstrat că cel mai mare randament în furan se realizează crescînd stabilitatea sau descrescînd reactivitatea furanului faţă de crotonaldehida, pe suprafaţa catalizatorului. Reactivitatea descreşte prin incorporarea ionului cesiu, ceea ce reprezintă o descreştere în aciditate, cesiul avînd cea mai mare bazicitate. Pe de altă parte, descreşterea reactivităţii cauzată de incorporarea unui element bazic indică un centru activ de natură acidă. Inlocuirea molibdenului cu vanadiu sau wolfram conduce la o descreştere a activităţii catalizatorului. Spre deosebire de alte oxidări pe acelaşi catalizator, oxidarea crotonaldehidei are un specific deosebit.

TSAI, T., AI, M. şi OZAKI, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 7, iul. 1981, p. 2103—2106.

E. B.

Catalizatori de metale nobile pe suport de TiO_2 pentru reacţiile $NO-CO$ şi $NO-CO-H_2O-O_2$. Există puţine studii cu privire la reducerea NO în prezenţă de alţi catalizatori decît Al_2O_3 sau materiale pe suport de Al_2O_3. În cercetările lor, autorii au folosit cîteva tipuri de TiO_2 ca suport pentru metale nobile, ca: Pt, Rh, Pd şi Ru. Activităţile lor catalitice pentru reacţia $NO-CO$ au fost determinate şi comparate cu cele ale catalizatorilor de Al_2O_3 pe suport. De asemenea au fost studiate şi comparate activităţile catalitice şi proprietăţile unor catalizatori de Pt pe diferite suporturi: TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 Al_2O_3, SiO_2 şi MgO. S-a constatat că TiO_2, fie sub formă de anatas, fie sub formă de rutil, este cel mai eficient suport pentru diferiţii catalizatori de metale nobile în reacţia $NO-CO$, chiar în prezenţă de H_2O, H_2 şi O_2. Activitatea catalitică ridicată a catalizatorilor pe suport de TiO_2 este atribuită faptului că activează moleculele NO prin adsorbţie selectivă la temperaturi scăzute.

NAKAMURA, R., NAKAI, S., SUGIYAMA, K. şi ECHIGOYA, E., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 7, iul. 1981, p. 1950—1953.

E. B.

Utilizarea reniului în cataliză. Se descrie utilizarea metalului rar reniu şi a sărurilor acestuia în calitate de catalizator în reacţiile de oxidare şi de hidrogenare ale compuşilor organici şi anorganici, precum şi într-o serie de procese petrochimice. Catalizatorii pe bază de reniu se caracterizează prin selectivitate şi o activitate catalitică ridicată. Se prezintă o schemă originală de valorificare a reniului din prafurile volatile din pirometalurgia cuprului.

MALINSKI, R., Chemik (R.P.P.), 34, nr. 9—10, sept.-oct. 1981, p. 205—209.

G. G.

Utilizarea spectroscapiei Mössbauer în studiul catalizatorilor bimetalici. Impregnarea, calcinarea şi reducerea catalizatorilor de fier, platină—fier şi ruteniu—fier pe suport de silicagel au fost cercetate prin spectroscopia Mössbauer. S-a stabilit că factorul hotărîtor la geneza catalizatorilor bimetalici pe suport este valoarea *p*H-lui soluţiei de sare pentru impregnare, în timp ce concentraţia ionilor de Fe^{3+} şi anionul sînt de o importanţă minoră. În mod normal, cînd depunerea ionilor ferici are loc la *p*H = 1, se pot obţine catalizatori cu un mare grad de dispersie, pe cînd la *p*H-uri mai ridicate, se formează oxihidroxid feric pe suprafaţa suportului şi, în consecinţă, după reducere, iau naştere cristalite mari. Platina accelerează reducerea ionilor de fier, pe cînd în cazul ruteniului nu se observă o interacţiune dintre metale. În acest din urmă caz, gradul de reducere a ionilor ferici este mai mic, în raport cu cel găsit în absenţa ruteniului. Aceasta se explică prin formarea unei interfeţe de tip oxidic între ruteniul metalic şi oxidul de fier.

ESZTERLE, M. şi GUCZI, L., Magy. Kém Lapja, 36, nr. 8, 1981, p. 429—439

A. W.

Catalizatori zeolitici. Rezultatul cel mai semnificativ în domeniul catalizei eterogene, în ultimele două decenii a fost recunoaşterea spectrului larg de utilizare a catalizatorilor bazaţi pe zeoliţi. Datorită activităţii lor excelente au fost elaborate tehnologii de o mare importanţă economică, bazate în numeroase cazuri pe stereospecificitatea efectului lor, mai cu seamă în transformarea hidrocarburilor prezentînd un deosebit interes pentru industrie. Studierea intensă a catalizatorilor zeolitici a ajutat la înţelegerea mai exactă a mecanismului de acţiune a catalizatorilor acizi, neconducători. În articolul de faţă sînt trecute în revistă structura catalizatorilor zeolitici, prepararea lor, posibilităţile modificării lor, caracterizarea punctelor lor active, iar în unele reacţii, mecanismul acţiunii lor, parte pe baza datelor din literatură şi parte pe baza rezultatelor experimentale ale autorilor.

DETREKÓY, E. Kalló, D. şi PAPP, J., Magy. Kém. Lapja, 36, nr. 8, 1981, p. 401—409.

A. W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea prin extracţie şi fotometrare a ruteniului (VI). A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare cantitativă a ruteniului (VI), bazată pe complexarea Ru(VI) din soluţii cu N′-benzensulfonil-N‴-*p*-aminobenzoilbenzamidazonă (BSABA). Reacţia de complexare are loc cantitativ şi este foarte sensibilă. Complexul se extrage cu alcool butilic, apoi extractul alcoolic se fotometrează la $\lambda = 460$ nm, iar concentraţia ruteniului se citeşte pe un grafic. Metoda elaborată este rapidă şi selectivă, permiţînd determinarea ruteniului în prezenţa altor metale platinice.

USATENKO, I. I., FEDOROVA, N. G., DRIUK, L. F. şi DUBINA, V. L., J. Analit. Him., 36, nr. 10, oct. 1981, p. 1977—1981.

G.G.

Determinarea prin extracţie şi fotometrare a fenolului în soluţii apoase, în prezenţa crezolilor. A fost elaborată o nouă metodă de determinare a fenolului din soluţii apoase, în prezenţa *o*- şi *m*-crezolilor, precum şi a *n*-izomerilor crezolilor. Metoda se bazează pe extracţia fenolului cu $CHCl_3$, CCl_4 sau C_6H_6, în prezenţa unui adaos de $NaClO_4$ sau $LiClO_4$, care favorizează separarea. Fenolul trece în extractul apos, care se fotometrează la $\lambda = 440$ nm. Metoda a fost aplicată pentru soluţii cu un conţinut de $10^{-2} - 10^{-5}$ M fenol şi $10^{-2} - 10^{-4}$ M crezoli, dovedindu-se suficient de precisă.

KORENMAN, I. I., TIŞCENKO, E. M. şi KOBELEVA, N. S., J. Analit. Him., 36, nr. 10, oct. 1981, p. 2 020—2 024.

G. G.

Controlul automat al conținutului de oxizi de azot în gazele nitrozice. Se descrie o metodă de determinare spectrofotometrică continuă a conținutului total de oxizi de azot (NO și NO_2) în gazele industriale din fabricile de HNO_3. Metoda se bazează pe oxidarea NO conținut în gaze cu cu pentaoxid de iod, la temperatura de 110°C, pînă la NO_2, urmată de fotometrare. Conținutul de NO_2 total se determină la lungimea de undă de 400 nm. Metoda, care este caracterizată prin rapiditate și precizie, a fost verificată analizînd gazele finale din procesul de producere a amoniacului, cu un conținut de 0,4% oxizi de azot, precum și gazele ieșite de la oxidarea NH_3, cu un conținut de 11% oxizi de azot.

FEDOSEENKO, V. I., și KOLODKO, T. M., Him. Prom., nr. 9, sept. 1981, p. 559—560.

G.G.

Efectul tăriei ionice asupra reținerii cromatografice a benzensulfonaților pe adsorbenți nepolari. A fost studiată reținerea cromatografică a ionilor proveniți din benzensulfonați substituiți pe doi adsorbenți copolimerici de stiren-divinilbenzen nepolari în funcție de tăria ionică a fazei mobile. În cazul adsorbenților Amberlit XAD-2 și Hamilton PRP-1 s-a obținut o corelație liniară între inversul factorului de capacitate a fiecărui benzensulfonat și inversul rădăcinii pătrate a tăriei ionice. Acest rezultat concordă cu teoria electrică a stratului dublu elaborată de Stern—Gouy—Chapman. Rezoluția cromatografică a fost îmbunătățită prin folosirea unei faze mobile cu conținut diferit de electrolit.

ROTSCH, T. D., CAHILL, W. R., PIETRZYK, D. J. și CANTWELL, F. F., Can. J. Chem., 59, nr. 14, 15 iul. 1981, p. 2179—2183.

I. B.

Calcule în spectroscopia organică de masă, I. Calculul datelor de abundență ale ionilor izotopici utilizînd un calculator programabil. A fost elaborat un program simplu pentru calculul abundențelor de ioni izotopici în spectrele de masă cu rezoluția mică, utilizînd un calculator de masă de tip HP-97. Programul ia în considerație numai acele elemente, care nu au mai mult de trei izotopi. Programul poate fi utilizat pentru evaluarea spectrelor cu rezoluția mică ale substanțelor organice (și organometalice), precum și în predarea spectrometriei de masă.

MÜLLER, I., ERNYEI, L. și BEZEGH, A., Magy. Kém. Folyóirat, 87, nr. 8, iul. 1981, p. 380—382.

A. W.

Înlocuirea apodizării printr-o metodă convoluțională, care nu diminuează rezoluția spectrelor optice de transformări Fourier. Apodizarea interferogramei pentru netezirea loburilor laterale în spectrul în IR de transformări Fourier de înaltă rezoluție este înlocuită printr-o metodă convoluțională. Loburile laterale sînt perfect eliminate prin această metodă. Rezoluția spectrului convolvat nu este diminuată, iar forma benzilor nu este distorsionată. Funcția folosită pentru convoluționarea spectrului neapodizat este dată ca un produs dintre sinc ($2L\bar{\nu}$) și funcția Gaussiană. Funcția este utilizată și pentru inerpolarea în spectru.

SZTRAKA, L., Magy. Kém. Folyóirat, 87, nr. 10, oct. 1981, p. 474—479.

A. W.

Determinarea colorimetrică specifică a hexanicotinatului de inositol. Se descrie o metodă colorimetrică specifică pentru determinarea hexanicotinatului, care poate fi utilizată și pentru analiza substanțelor sub formă de tablete. Procedeul se bazează pe formarea acidului nicotinhidroxamic, după refluxarea cu o soluție metanolică de hidroxilamină și reacția cu clorura ferică. Acidul nicotinic liber, care se obține la hidroliza ingredientului activ, nu reacționează cu hidroxilamina și nu interferă la determinarea menționată.

CORTI, P., Boll. Chim. Farm., 120, nr. 8, aug. 1981, p. 484—490,

A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Vanadații de galiu hidratați. Au fost sintetizați pentru întîia oară vanadații de galiu, prin reacția dintre soluțiile de vanadați de sodiu și soluțiile de azotat de galiu. Compușii sintetizați, obținuți la valori diferite ale *p*H-ului, constituie orto-, di- și tetravanadați de galiu, avînd următoarele formule: $GaVO_4 \cdot 3H_2O$, $Ga_4(V_2O_7)_3 \cdot 15H_2O$ și $Ga_2V_4O_{13} \cdot 9H_2O$. Studiul caracteristicilor fizico-chimice ale noilor compuși a arătat că aceștia trec prin încălzire în compuși cu formă cristalină, la temperaturi de circa 300°C, structurile cristaline devenind deosebit de clare la 400°C. La temperaturi de peste 500°C, începe descompunerea vanadaților de galiu, cu formare de V_2O_5 și Ga_2O_3.

CERNÎȘ, L. F., NAHODNOVA, A. P. și PIȚIUGA, V. G., J. Neorg. Him 26, nr. 10, oct. 1981, p. 2694—2700.

G.G.

Precipitarea cromaților dubli de amoniu și a unor pămînturi rare din soluții apoase. Folosind metoda concentrațiilor reziduale și analiza roentgenografică, s-a cercetat reacția azotaților de lantan, prazeodim și neodim cu cromatul de amoniu în soluție apoasă. S-a stabilit că în funcție de raportul dintre reactivi, compușii obținuți corespund formulelor: $Ln_2(CrO_4)_3 \cdot 7H_2O$; $NH_4Ln(CrO_4)_2$ sau $(NH_4)_3Ln(CrO_4)_3 \cdot (1-2)H_2O$. Sărurile arătate, sintetizate pentru prima dată, reprezintă compuși izostructurali, conțin atît apă de constituție cît și apă de cristalizare și sînt stabile la încălzire pînă la temperaturi de 448—463°K.

POPELI, P. P. și BOIKO, A. N., Izv. Vînsih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol. 10, nr. 10, oct. 1981, 1187—1190.

G.G.

Reacțiile metalelor alcaline cu metale din grupa platinei. În timp ce comportarea la aliere a metalelor din grupa platinei cu cele din grupa IB (cupru, argint, aur) a fost studiată în amănunțime, s-a acordat o atenție mai mică alierii acestor metale cu metalele alcaline, din grupa IA. În acest scop au fost efectuate cercetări pentru determinarea reactivității metalelor alcaline (litiu, sodiu, potasiu, și rubidiu) cu metalele din grupa platinei (platina, paladiu, rodiu, iridiu, osmiu și ruteniu), stabilindu-se compoziția produselor de reacție și diagramele de faze corespunzătoare. De asemenea a fost determinată comportarea magnetică și electrică a unor aliaje și în special a acelora cu conținut ridicat de platină.

LOEBICH, O. și RAUB, C.J., Plat. Met. Rev., 25, nr. 3, iul. 1981, p. 113—120

I. B.

Separarea metalelor din grupa platinei prin extracție lichid—lichid. Extragerea metalelor din grupa platinei din minereuri și rafinarea lor pînă la puritățile foarte mari impuse de nevoile tehnicii moderne, necesită o serie de operații complexe. În prezent etapa de rafinare finală se efectuează prin precipitare selectivă dintr-o soluție care conține toate metalele din grupa platinei. Această metodă asigură însă un grad de separare redus. De aceea a fost elaborată o nouă metodă bazată pe extracția lichid—lichid, care îmbunătățește randamentul de separare a metalelor din grupa platinei. Sînt prezentate rezultatele practice obținute cu o instalație pilot construită pe aceste principii.

CHARLESWORTH, P., Plat. Met. Rev., 25, nr. 3, iul. 1981, p. 106—112.

I.B.

Complecși ternari de cupru (II) ai unor derivați purinici, utilizînd acidul nitrilotriacetic, ca un ligand primar. S-au studiat potențiometric complecși ternari de tipul Cu-NTA-L, în care NTA este acidul nitrilotriacetic, iar L este adenină, hipoxantină, xantină, tuanozină sau xantozină. Măsurătorile au fost efectuate în mediu apos, la 25°C, menținînd tăria ionică la 0,1. În condiții experimentale identice au fost examinați și complecși binari. Se discută de asemenea, constantele de formare a complecșilor ternari, în comparație cu cele ale complecșilor binari corespunzători.

GHOSE, R. și DEY, K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 108, nr. 1, 1981. p. 9—12.

A.W.

SUBSTANȚE PURE

Cercetarea alierii concomitente a fosfurii de galiu cu azot și bismut. Alierea concomitentă a GaP cu azot și bismut este însoțită, la temperatura ambiantă, de un puternic fenomen de luminiscență în domeniul portocaliu al spectrului, cu maximum la 1,96 eV. Legat de acest fenomen, s-a cercetat solubilitatea impurităților izoelectronice de N și Bi, la introducerea lor într-un suport cristalin de GaP, obținut prin metoda Ceohralski. Alierea s-a efectuat folosind un aliaj Ga-Bi și amoniac în stare de vapori, temperatura de cristalizare fiind de 1290—1170°K. S-a stabilit că prin aliere cu azot, în concentrații de $(1-2)\cdot10^{-8}$ cm^{-3}, intensitatea luminiscenței crește de 3—7 ori. Solubilitatea azotului în GaP crește în prezența bismutului și, de asemenea, solubilitatea Bi se mărește în prezența azotului.

KUZNEȚOV, V. V., RAZBEGAEV, V. N. și SOROKIN, V. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 11, noiemb. 1 981, p. 1 962—1 964.

G.G.

Condițiile de obținere a cristalelor de GaP pure. Pentru obținerea cristalelor pure de GaP se utilizează GaP, obținută sub presiune (peste 34 Pa), sau un strat de flux de B_2O_3. Procesul de recristalizare se efectuează în tuburi de cuarț, ceea ce duce la impurificarea GaP cu o serie de impurități electric active, cum sînt C, O, S, Si, Mg, Fe, Zn. A fost pusă la punct o tehnologie prin care se evită impurificarea GaP topite, supuse recristalizării, prin adăugarea în topitură a unei cantități de oxigen, sub formă de Ga_2O_3. În urma acestei operații, conținutul de C, B, Si se reduce de 2—5 ori. Materialul cristalin obținut se recristalizează din nou în creuzete din BN, ceea ce duce la scăderea conținutului de oxigen pînă la $1\cdot10^{-4}$% greut. Monocristalele de GaP obținute au o rezistență specifică de peste 10^5 ohm-cm și sînt stabile în intervalul de 800—1450°K.

GRACEV, V. M., AREFIEV, I. S. și FRANȚIȘKO, M. F. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali 17, nr. 11, noiemb. 1 981, p. 1 957—1 961.

G.G.

Particularitățile formării peliculelor de silicat de antimoniu și de silicat de bismut pe suport de siliciu metalic. Peliculele sticloase de silicați oxidici se pot utiliza drept surse de difuziune, precum și ca acoperiri izolante și pasivante pe siliciu metalic în construcția de scheme integrate și de dispozitive semiconductoare. S-a cercetat microstructura peliculelor pe bază de silicat de Bi și silicat de Sb, obținute prin oxidarea termică a siliciului, la temperaturi de 1100—1150°C, în prezența oxizilor de Sb și Bi, în fază gazoasă, după decaparea suportului cu HF. S-a stabilit că deformările mecanice ale suprafeței suportului au rolul de inițiatori a reacției de formare a peliculelor sticlose de acoperire.

ANOHIN, V. Z., LITMANOVICI, V. I., MITTOVA, I. I. și GADEBSKAIA, T. A., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 8, aug 1981, p. 1 317—1 320.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Formilarea unui nucleu aromatic folosind 2-etoxi-1, 3-ditiolan. Autorii au găsit că 2-etoxi-1, 3-ditiolanul în diclormetan, cu un catalizator acid Lewis, este un reactiv eficient pentru introducerea grupei 1, 3-ditiolan-2-il în anumiți fenoli și că derivații tioacetalici ciclici rezultați pot fi ușor hidrolizați la aldehidele corespunzătoare. Acest proces de formilare a fenolilor poate fi extins și la N, N-dimetilanilină și indoli. Deși este aplicabil numai la compuși aromatici bogați în electroni, cum sînt fenolii, N, N-dimetilanilina și indolii, și randamentele în aldehidele obținute sînt aproximativ aceleași ca la alte reacții, el prezintă avantajul că 2-etoxi-1, 3-ditiolanul se poate obține cu ușurință și poate fi stocat mult timp, iar condițiile de reacție sînt relativ blînde.

JO. S., TANIMOTO, S., SUGIMOTO, T. și OKANO, M., Bull. Chem Soc. Jpn., 54, nr. 7, iul. 1981, p. 2 120—2 123.

E.B.

Oxidarea hidrocarburilor 10. Formarea cetolilor și a dionelor în timpul oxidării alchenelor cu ionul permanganat. A fost studiată oxidarea 5-decenei cu permanganat de potasiu în soluții apoase de acetonă ușor acide. Analiza chimică a produselor de reacția obținuți la diferiți timpi de contact a arătat că în condițiile de experimentare primul produs care se formează este un cetol, 5-hidroxi-6-decanona. Alt produs principal, 5, 6-decandiona, provine mult mai probabil din oxidarea acestui cetol, decît prin oxidarea directă a alchenei inițiale. În acest mod s-a putut stabili experimental că dionele se pot forma atît direct, cît și prin oxidarea cetolilor formați intermediar. Analizele produselor de reacție au fost efectuate prin injecția unei cantități reduse de soluție într-un cromatograf, în condiții în care a fost posibilă identificarea diferitelor produse posibil a fi obținute în urma reacțiilor de oxidare.

LEE, D. G. și SRINIVASAN, N. S., Can. J. Chem., 59, nr. 14, 15 iul. 1981, p. 2 146—2 149.

I.B.

Stereochimia 1, 4-diheterociclanilor. 5. Analiza conformațională a 1, 4-dioxan-2, 3-diolilor și a unor derivați metilați ai acestora cu ajutorul spectroscopiei în RMN. Spectrele în RMN, ale compușilor studiați au fost determinate experimental în soluții de acetonă. Parametrii spectrali au indicat o conformație normală a ciclului. Substituenții metilici preferă o orientare ecuatorială, deși diferența de energie liberă între orientările posibile, axială și ecuatorială, ale grupelor hidroxil este foarte mică. Grupele hidroxil au o orientare *trans* una față de cealaltă și se preferă o orientare axială, cu excepția substituenților de la al doilea atom de carbon. Este prezentată și stereochimia compusului 9, 10-dimetil-1, 4, 5, 8-tetraoxidecalină, care se formează intermediar în reacția de sinteză a diolilor studiați.

AYRAS, P. și LOTJONEN, S., Finn. Chem. Lett., nr. 3—4, 1981, p. 35—39

I.B.

Energetica și efectele structurale ale fragmentării esterilor protonați în fază gazoasă. Pentru studiul protonării în fază gazoasă a două serii de esteri, formiați și acetați, au fost folosiți acizii Bronsted H_3^+, N_2H^+, $COOH^+$, N_2OH^+ și HCO^+. Efectul exotermic al reacției de protonare a grupei carbonil variază între 87 și 97 kcal/mol pentru H_3^+ și între 47 și 57 kcal/mol pentru acidul cel mai slab, HCO^+, ceea ce a permis să se studieze influența căldurii reacției de protonare asupra mecanismelor de descompunere a esterilor protonați. Cu excepția formiatului de metil protonat, pentru ceilalți esteri studiați s-au observat trei moduri diferite de descompunere. În cazul formiatului de metil, reacția principală de fragmentare conduce la formarea de $CH_3OH_2^+$ și CO și are o energie de activare mult mai mare decît celelalte reacții de descompunere.

HERMAN, J. A. și HARRISON, A. G., Can. J. Chem., 59, nr. 14, 15 iul. 1981, p. 2 133—2 145.

I.B.

Sinteza și conformațiile *cis-* și *trans*-tetrametilen și pentametilen-dihidro-1, 3-oxazinelor stereoizomere. Prin reacția *cis-și trans*-2-amino-metilciclohexanolului (1,2) și a *trans*-2-hidroximetilciclohexilaminei, precum și a derivaților homologi de cicloheptan cu etil-*p*-clorobenzimidat, s-au preparat *cis*-și *trans*-5, 6-tetrametilen- și pentametilen-2, 3—5, 6-tetrahidro-4H-1,3-oxazine și *cis* și *trans*-4,5-tetrametilen și pentametilen-4, 5-dihidro-6H-1, 3-oxazine. S-a izolat intermediarul de amidină al reacției de închidere a ciclului și s-a indicat mecanismul reacției de închidere a ciclului catalizată de acid. Din studiul spectroscopic prin ^{1}H-RMN reiese că, în conformația dominantă a *cis*-tetrametilen-dihidrooxazinelor, heteroatomul (O sau N) este axial, iar grupa metilenică a heterociclului este ecuatorială. În schimb, echilibrul de conformație al derivaților *cis*-pentametilenici este deplasat — în concordanță cu datele anterioare de difracție cu raze X — în sensul conformerului conținînd grupa metilenică în poziție izoclinală și heteroatomul în poziția ecuatorială. Conformațiile dominante ale

derivaţilor tetrametilenici au fost determinate şi prin difractometrie cu raze X.

BERNÁTH, G., FÜLÖP, F., GERA, L., HACKLER, L., KÁLMAN, A., ARGAY, GY. şi SOHAR, P., Magy. Kém. Folyoirat, **87**, nr. 8, iul. 1981, p. 352—360.

A.W.

MEDICAMENTE

Ameziniu. Sinteză şi marcare radioactivă. Din but-2-in-1, 4-diol, BBASF a preparat acum trei decane, printr-o sinteză nouă, din acetilenă şi formaldehidă, acidul mucocloric, o substanţă excepţional de reactivă. Astfel, reacţionează cu uşurinţă cu hidrazine substituite formînd 4,5-diclor-3(2H)-piridazinone. În continuare au fost preparaţi numeroşi noi compuşi prin modificarea acestor eterocicluri. Dintre aceştia, recent a fost sintetizat metilsulfatul de 4-amino-6-metoxi-1-fenilpiridaziniu a meziniumetilsulfat, LU 1631 Regulton denumit pe scurt ameziniu, un foarte bun agent împotriva hipertensiunii şi dereglărilor ortostatice. El se prepară din 4, 5-diclor-2-fenil-3(2H)-piridazinonă. Se descrie mersul sintezei. De asemenea se descrie sinteza unor probe marcate în anumite poziţii cu ^{14}C, respectiv ^{1}H, necesare pentru urmărirea unor probleme de metabolism şi farmacocinetică.

BEICHENEDER, F., BURGER, T. F., KÖNIG, H., KROPP, R., LIETZ, H THYES, M. şi WIERSDORFF, W. W., Arzneim. Forsch/Drug Res. **31(II)**, nr. 9a, sept. 1981, p. 1529—1533.

E.B.

N-[(alchiltio- şi feniltio) fenacil]-imidazoli şi N{[-β-(alchiltiofenil- şi feniltiofenil)-β hidroxi alchil]} imidazoli cu proprietăţi anticonvulsante. Au fost sintetizaţi unii N-[(alchiltio- şi feniltio) fenacil] imidazoli şi N-{[β-(alchiltiofenil- şi feniltiofenil)-β-hidroxi] alchil} imidazoli noi, care au fost evaluaţi în privinţa activităţii lor anticonvulsante. Alcoolii s-au dovedit a fi mai interesanţi decît cetonele corespunzătoare în ceea ce priveşte efectul antagonist la convulsiile induse de tipul electroşocului şi al atacului de pentametilentetrazol la şoareci. Compusul cel mai activ a fost N-{[β-(4, i-amiltio)-fenil-β-hidroxi]etil}-imidazolul.

CAPPELLETTI, R., TAJANA, A., SUBISSI, A. şi NARDI, D., Boll. Chim. Farm., **120**, nr. 7, iul. 1981, p. 383—391.

A. W.

9, 10-Dihidroergotalcaloizi ca inhibitori ai acetilcolinesterazei. Articolul descrie încercările autorilor cu privire la studiul cineticii unor 9, 10-dihidroergotalcaloizi, şi anume: 9, 10-dihidroergotamina, 9, 10-dihidroergocriptina, 9, 10-dihidroergocristina şi ergotamina, asupra activităţii electrophorus electricus acetylcholinesterazei (E.1.1.7). S-a constatat prin cercetări cinetice că are loc un tip mixt de inhibare a enzimei. Sînt indicate constantele de inhibare, cea mai intensă acţiune de inhibare manifestînd-o ergotamina.

RIEDEL, E., KYRIAKOPOULOS, I. şi NÜNDEL, M., Arzneim. Forsch./ Drug Res. **31(II)**, nr. 9, sept. 1981, p. 1387—1388.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Automatizarea instalaţiilor chimice cu ajutorul tehnicii de sisteme — Analize şi tendinţe. Faptul că faza de creştere intensă a chimiei tinde să se termine, situaţia actuală se caracterizează prin cerinţe de calitate din ce în ce mai bună. Această tendinţă schimbă şi scopul automatizării instalaţiilor din industria chimică: în locul unor noi instalaţii economice se tinde să se optimizeze instalaţiile existente. Criterii de optimizare sînt: economicitatea producţiei, calitatea produselor, consumul de materii prime şi de energie, protejarea mediului înconjurător, siguranţa şi flexibilitatea instalaţiilor, precum şi întreţinerea lor. La Bayer AG, automatizarea a fost introdusă în două secţii, şi anume secţia măsurare, dirijare şi reglare şi secţia electrotehnică. Pe baza rezultatelor obţinute sînt discutate concepţiile şi soluţiile tehnicii de sisteme: ierarhia sarcinilor, ierarhia sistemelor şi microsistemele, acestea din urmă introducîndu-se din ce în ce mai intens în sistemele de automatizare, cu mari perspective de viitor. În final se insistă asupra pregătirii pe care trebuie să o aibă un inginer de automatizare pentru a răspunde cerinţelor în vederea realizării conceptelor de automatizare cu sisteme de automatizare.

SCHMITT, K., Chem. Ing. Tech., **53**, nr. 8, aug. 1981, p. 620—625.

E.B.

Detectarea din timp a unor situaţii periculoase de reacţii în reactoare chimice. Din motive de economicitate, o serie de reacţii chimice, atît în procese cu şarje, cît şi în procedee continue, sînt efectuate deseori în condiţii extreme de reacţie. În special la reacţii puternic exoterme şi reacţii cu proprietăţi autocatalitice poate interveni o mare sensibilitate parametrică a desfăşurării reacţiei. Astfel, mici modificări de temperatură pot produce o accelerare a unor reacţii secundare sau consecutive. O conducere sigură a unor asemenea procese necesită un sistem de supraveghere. Articolul tratează problema detectării din timp a unor situaţii periculoase de reacţii pe exemplul unui proces simplu cu şarje, cu reacţie puternic exotermă. Metodica aplicată în cazul acestui proces simplu poate fi aplicată în mod similar şi la procese mult mai complicate, cu mecanisme complexe de reacţie, indiferent dacă procesul se desfăşoară în şarje sau continuu. Prima parte a articolului se ocupă cu diferite criterii adecvate pentru deosebirea situaţiilor periculoase de reacţii de situaţii nepericuloase. Partea a doua tratează problema propriu-zisă de recunoaştere din timp a situaţiilor periculoase de reacţie, cu ajutorul unor procedee de filtrare preventive.

GILLES, E. D. şi SCHULER, H., Chem. Ing. Tech., **59**, nr. 9, sept. 1981, p. 673—682.

E.B.

Cercetarea interfeţelor şi ingineria chimică. În ultimii ani, o serie de discipline chimice, dar mai ales fizice, au înregistrat o intensă dezvoltare. Articolul tratează progresele realizate în cercetarea interfeţelor şi însemnătatea lor în ingineria chimică. Sînt descrise metodele noi de cercetare, rezultatele lor şi aplicaţiile acestora în cazul interfeţelor solide, interfeţelor lichide şi sistemelor disperse. Se subliniază interdependenţa dintre cercetarea interfeţelor şi ingineria chimică.

NASSENSTEIN, H., Chem. Ing. Tech., **53**, nr. 8, aug. 1981, p. 631—637

E.B.

Optimizarea lărgirii uzinelor chimice. Modelele uzinelor în curs de funcţionare şi ale uzinelor destinate lărgirii, precum şi procedeele de optimizare eficiente reprezintă mijloace auxiliare excelente pentru inginerul care pregăteşte decizia de lărgire, în vederea evaluării variantelor de proiect, ce pot veni în consideraţie. Cunoscîndu-se cerinţele pe o perioadă de timp dată, întrebările la care trebuie să se răspundă în legătură cu lărgirea sînt următoarele: 1. Ce investiţii necesită lărgirea ? 2. Cînd trebuie montate instalaţiile de lărgire ? 3. Care vor fi parametrii comuni de funcţionare optimă a instalaţiilor vechi şi noi ? 4. Cînd trebuie casate instalaţiile învechite ? Articolul trece în revistă literatura privind lărgirea de capacitate, după care se formulează sarcina parţială a optimizării neliniare. Se prezintă apoi aşa-numita metodă „branch and bound", care asigură confortabil rezolvarea sarcinii globale de lărgire a capacităţii. Utilizarea metodei descrise este ilustrată printr-un exemplu.

HIMMELBLAU, D., Magy, Kém. Lapja, **36**, nr. 9, 1981, p. 462—471.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cărbuni activi obţinuţi din cocs de cărbune brun de temperatură înaltă pentru purificarea apelor. Cărbunele activ este folosit în măsură crescîndă pentru obţinerea apei potabile. Suporţii de cărbune clasici stau însă numai limitat la dispoziţie. Cocsul de temperatură ridicată, obţinut din cărbune brun, neconsiderat pînă în prezent, s-a dovedit acuma un material foarte adecvat pentru obţinerea de cărbune activ necesar purificării apei. Activarea s-a efectuat cu vapori de apă la temperaturi de 850—1 000°C, mai întîi pe scară de laborator şi apoi în instalaţii industriale. Au fost stabilite valorile optime pentru parametrii: temperarura, cantitatea şi viteza fluxului agentului de activare, precum şi durata activării. Influenţă esenţială asupra calităţii produsului activat o are compoziţia materiei prime. Testările cu cocsul de temperatură ridicată obţinut din cărbune brun au fost efectuate în laborator cu soluţii de fenol şi soluţii de albastru de metilen. Au fost efectuate şi testări de durată pentru purificarea unor ape de suprafaţă cu filtrare cu cărbune activ. Rezultatele au arătat că cocsul de temperatură ridicată obţinut din cărbune brun se comportă în stare activată similar cărbunilor comerciali folosiţi pentru purificarea apelor.

HOPPE, H., HUSCHENBETT, R. şi WINKLER, F., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 9, sept. 1981, p. 473—475.

E.B.

Studiul reacţiei dintre criolita de sodiu şi soluţiile de fluorură de sodiu. Criolita de sodiu, Na_nAlF_{3+n}, obţinută ca produs secundar în procesul de prelucrare a fosfaţilor naturali, se caracterizează printr-un modul de criolită (raport $NaF:AlF_3$) scăzut, avînd valori pînă la 1,6. Autorii au pus la punct o nouă tehnologie de producere a criolitei cu modul ridicat (1,7 — 2,25), bazată pe reacţia dintre criolită cu modul mic, obţinută prin prelucrarea gazelor reziduale din producţia fosfaţilor, soluţii de fluorură de sodiu. Reacţia se efectuează la temperatura de 90—95°C, sub agitare, obţinîndu-se un produs cu o bună filtrabilitate.

GULLER, B. D., ZAGHIDULLIN, S H., ZINIUK, R. I., LAZAREV, G. I. şi SAMOILOVA, A. I., J. Pricl. Him., 54, nr. 10, oct. 1981, p. 2165—2171.

G.G.

Procedeu pentru producerea oxidului de aluminiu pentru produse refractare. Oxidul de aluminiu de tip corindon utilizat pentru obţinerea produselor refractare, trebuie să îndeplinească o serie de condiţii fizico-chimice riguros determinate. Autorii au cercetat tehnologia de obţinere a corindonului sintetic pornind de la sulfatul dublu de aluminiu şi amoniu, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, care a fost supus la descompunere termică, urmată de calcinare la temperaturi de peste 1150°C, în vederea transformării γ-Al_2O_3 în α-Al_2O_3. Au fost determinate caracteristicile produsului obţinut, care s-au dovedit corespunzătoare necesităţilor industriei de refractare.

DOLEJŠ, V. şi RYTIŘ, Z., Chem. Prům, 31/56, nr. 10, oct. 1981, p. 511—514.

G.G.

Influenţa condiţiilor de cristalizare asupra caracteristicilor de filtrare ale sulfatului de calciu, obţinut din soluţii de 50—90% H_2SO_4, la temperaturi de 40—100°C. În cazul atacului cu H_2SO_4 a minereurilor care conţin calciu, prezintă un deosebit interes obţinerea unor precipitate de $CaSO_4$ cu bune caracteristici filtrante, uşor separabil de produsele principale ale reacţiei. S-a stabilit că realizarea acestei condiţii este favorizată de scăderea suprasaturaţiei $CaSO_4$ în soluţie, de creşterea concentraţiei H_2SO_4 şi de mărirea temperaturii de lucru, factori care condiţionează creşterea dimensiunilor cristalelor de anhidrit. Astfel la temperatură de 100°C, din soluţii de 75—90% H_2SO_4, se obţin cristale mari de anhidrit pur, uşor filtrabile. În domeniul temperaturilor 40—100°C se pot obţine condiţii de filtrare destul de bune, variind concentraţia H_2SO_4 între 70 şi 80% pentru limita inferioară a intervalului termic şi între 50 şi 70% H_2SO_4 pentru limita superioară.

TIKAEVA, D. V. şi PODOZERSKAIA, E. A., J. Pricl. Him., 54, nr. 10, oct. 1981, p. 2 201—2 206.

G.G.

Utilizarea substanţelor superficial active în fabricarea acidului fosforic de extracţie. Se prezintă rezultatele experimentale obţinute în procesul de fabricare a acidului fosforic de extracţie, utilizînd drept regulator de cristalizare a fosfogipsului, format în proces, adaosuri de substanţe superficial active. S-a constatat că adaosurile a căror concentraţie în pulpă a variat între 0,006—0,004%, modifică sensibil caracteristicile cristalelor de fosfogips, uşurînd în mod substanţial condiţiile de filtrare a acestuia şi ducînd la obţinerea unui produs cu un conţinut mai redus de fosfor şi fluor şi cu o umiditate mai scăzută (34—37% în loc de 39—41% în condiţii uzuale).

KARPOVICI, E. A. şi ZVEAGHINŢEVA, G. L., Him. Prom., nr. 9, sept. 1981, p. 540—541.

G.G.

Studiul cineticii procesului de reducere a fosfogipsului în strat fluidizat. Pe măsura creşterii producţiei de acid fosforic de extracţie devine din ce în ce mai actuală problema valorificării fosfogipsului. Se prezintă rezultatele cercetărilor privind cinetica procesului de prelucrare termică a fosfogipsului, obţinut din concentratul de apatit, în vederea obţinerii de CaO şi SO_2. Procesul de descompunere s-a realizat în strat fluidizat, folosind drept reducător un amestec gazos de butan—propan sau cocs. S-a stabilit că în strat fluidizat, la temperaturi de 1180—1190°C, după 7—8 minute de menţinere în reactor, $CaSO_4$ se descompune cu un randament de peste 98%.

KUUSIK, R. O., KUUSK A. A. M. şi VEIDERMA, M. A., Him. Prom, nr. 7, iul. 1981, p. 409—411.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Noi agenţi de extracţie pentru hidrocarburi aromatice. La alegerea unor agenţi de separare eficienţi pentru extracţii, adsorbţii, rectificări azeotrope şi extractive, precum şi cristalizări extractive este important să se stabilească care sînt grupele funcţionale pe care trebuie să le posede moleculele, modul cum aceste grupe trebuie să fie aşezate între ele pentru ca solventul să aibă atît o selectivitate ridicată, cît şi o capacitate de solubilizare ridicată. Analiza relaţiei care leagă mărimile coeficienţilor de activitate ale unei hidrocarburi într-un solvent cu energiile interacţiunilor moleculare din soluţie permite propunerea cîtorva direcţii posibile pentru mărirea capacităţii de solubilizare şi a selectivităţii agentului de separare. Aceste posibilităţi sînt discutate în articol. Ca rezultat al cercetărilor sînt propuşi cîţiva noi agenţi de extracţie deosebit de eficienţi.

GAJILE, A. A., PROSKURJAKOV, V. A. şi SEMJONOV, L. V., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 8, aug. 1981, p. 415—416.

E.B.

Stadiul actual al dezvoltării sintezei Fischer—Tropsch. În ultimii ani s-au înregistrat posibilităţi pentru influenţarea spectrului de randamente al sintezei Fischer-Tropsch prin dezvoltarea a noi catalizatori şi prin modificarea condiţiilor de reacţie. Pentru hidrogenarea oxidului de carbon se aplică trei tipuri de procedee: sinteze cu catalizator fix, sinteze cu catalizator mobil şi sinteze în fază lichidă. Pentru fabricarea dirijată a unor materii prime pentru industria chimică prin hidrogenarea oxidului de carbon prezintă perspective o modificare a sintezelor convenţionale prin folosirea de noi catalizatori. O modificare a condiţiilor procesului permite o variaţie a spectrului de produse numai în anumite limite. Din rezultatele obţinute pînă în prezent la cercetare şi dezvoltare rezultă că hidrogenarea modificată a oxidului de carbon permite obţinerea de: olefine pînă la C_4, olefine cu catene lungi, compuşi cu oxigen, parafine macromoleculare şi polimetilene. Se discută obţinerea acestei game de produse.

KLARE, H. şi PELAGALLI, M., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 8, aug. 1981, p. 399—402.

E.B.

Mărirea productivității prin creșterea securității în funcționare, în baza exemplului uzinei de tetraclorbenzen. Autorii relatează asupra analizei securității în funcționare a unei uzine de tetraclorbenzen, pe baza colectării și prelucrării sistematice a datelor privind procesul tehnologic și cazurile de defectare. Caracteristicile și funcțiile de securitate în funcționare obținute se pretează la precizarea sarcinilor de dezvoltare a tehnologiei, la examinarea sistemului de întreținere, precum și la mărirea gradului de planificare a operațiilor de întreținere. În final, pe baza rezultatelor analizei de securitate în funcționare și ale analizei de întreținere, controlul producției poate fi plasat pe baze mai obiective.

TIMÁR, L. și ISASZEGI, J., Magy. Kém. Lapja, 36, nr. 10, 1981, p. 543—551.

A.W.

Instalație pilot pentru sulfoxidarea prin radiație a *n*-parafinelor Se descrie o instalație pilot pentru producerea sulfoacizilor printr-un proces radiochimic din *n*-parafine și un amestec gazos de SO_2 și O_2. Lucrările s-au efectuat într-o instalație pilot, prevăzută cu un reactor de sinteză de 100 l, în care s-a introdus un amestec industrial de *n*-parafine $C_{12}-C_{18}$. S-a lucrat la temperatura de 25°C, la un raport $SO_2:O_2$ cuprins între 7:1 pînă la 9:1, iradierea cu radiație γ fiind de 50 rad/s. Randamentul de obținere a sulfoacizilor a variat între 82 și 98%. Se dă schema instalației pilot. Se apreciază că procedeul elaborat este de perspectivă, fiind caracterizat printr-o mare viteză de reacție și o bună selectivitate.

DROZDOV, A.S., DJAGAȚPANIAN, R. V., LEASKIN, I. G., SOIN, A. L., și SOBOLEV, I. A., Him. Prom., nr. 9, sept. 1981, p. 530—532.

G.G.

Situația pe plan mondial a fabricării clorurii de vinil și perspectivele dezvoltării ei. Clorura de vinil (CVM) este unul din compușii organici de sinteză produși în cantitățile cele mai mari. Capacitatea de producție globală mondială depășește 15 milioane tone pe an. Utilizarea CVM este determinată în mod decisiv de dinamica producției și a consumului de PVC. În ultimele două decenii, fabricarea CVM a suferit de două ori modificări radicale. La ora actuală cele mai răspîndite sînt tehnologiile bazate pe etilenă. Schimbarea tehnologiei a avut drept rezultat segregarea producției de CVM și de PVC, clorura de vini. devenind un produs vandabil. Alături de o dezvoltare cantitativă de mare anvergură, pe viitor sînt de așteptat apariția unor tehnologii noi, soluționarea mai bună a problemelor de protecție a mediului ambiant, raționalizarea energetică și intensificarea uzinelor existente, cît și perfecționarea tehnologiilor actuale.

PÁZMÁNDI, GY. și ERSEK, L., Magy. Kém. Lapja, 36, nr. 9, 1981, p. 484—491.

A.W.

PETROL — PETROCHIMIE

Izomerizarea metilnaftalinelor pe catalizatori acizi. Izomerizarea l-metilnaftalinei în fază gazoasă a fost studiată într-un domeniu de temperatură de 420—620°C, în limite largi de viteze de volum, în prezență de alumină-silice, alumină-oxid cromic și alumină-oxid boric, în sisteme cu catalizator în strat fix și în strat fluidizat. Distribuția și identifiarea produselor de reacție au fost efectuate prin combinarea metodelor cromatografice cu metode spectroscopice. În acest mod s-a constatat că nu apar reacții paralele de disproporționare, însă la temperaturi ridicate, cu catalizator în strat fix, poate să apară o reacție paralelă de dezalchilare cu formare de naftalină. De asemenea s-a constatat că reacția de izomerizare a l-metilnaftalinei este de ordinul întîi și are o energie de activare de circa 26 kcal/mol.

BHATTACHARYA, R. N., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 7, iul. 1981, p. 682—686.

I.B.

Alegerea unui amestec de solvenți pentru extracția uleiurilor. Este propusă o metodă experimentală de determinare a compoziției optime a unui amestec de doi solvenți pentru extracția fracțiunilor de uleiuri distilate. Pentru exemplificare a fost folosit un amestec de β-metoxipropionitril cu fenol, aplicat la extracția motorinelor grele de vid. Calitatea și cantitatea produsului rafinat sînt definite cu ajutorul unui indice de extracție, care poate fi calculat din proprietățile materiei prime și ale produsului rafinat. La alegerea amestecului de solvenți trebuie să se ia în considerație faptul că unul dintre solvenți trebuie să asigure o putere de dizolvare ridicată, iar celălalt o selectivitate mare. În cazul analizat, fenolul asigură puterea de solvire, iar β-metoxipropionitrilul selectivitatea ridicată a amestecului.

FAHIM, M. A., SHABAN, H. I. și IJAM, M. J., Hydroc. Process., 60, nr. 9, sept. 1981, p. 155—157.

I.B.

APE REZIDUALE

Calculul operațiilor tehnologice ale epurării apelor reziduale. V. O nouă abordare hidraulică a deshidratării nămolurilor. În prezentul articol de încheiere a unei serii de cinci publicații, autorul prezintă studiul hidraulic al deshidratării nămolurilor de la epurarea apelor reziduale. Se propune aplicarea unui nou model matematic pentru abordarea procesului de deshidratare a nămolului. Sînt efectuate calcule comparative între ecuația clasică de filtrare a lui Carman și utilizarea modelului matematic propus. Prin prelucrarea unor date de măsurători de laborator s-a putut demonstra că, în condiții date, modelul matematic propus permite o abordare mai exactă a procedeului de deshidratare a nămolului, presupunînd condiții de curgere nepermanente, decît ecuația de filtrare a lui Carman. Metoda prezentată nu are, desigur, o valabilitate generală. Autorul a încercat doar introducerea unei metode de evaluare hidraulică ușor manipulabile, fundate și din punct de vedere principial, pentru acele cazuri, cînd metodele de calcul utilizate în mod tradițional duc la neprecizii mai mari.

HORVÁTH, I., Magy. Kém. Lapja, 35, nr. 10, 1981, p. 552—559.

A.W.

Neutralizarea apelor industriale recirculate, concomitentă cu cristalizarea dirijată. Într-o serie de întreprinderi, în special — metalurgice, apele reziduale acide, conținînd H_2SO_4, după neutralizarea cu CaO, se pot recircula în proces. Recircularea apelor neutralizate în felul arătat întîmpină dificultăți datorită depunerilor de $CaSO_4$. 0,5 H_2O, care incrustează aparatura. S-a stabilit o nouă tehnologie, care permite cristalizarea dirijată a gipsului, în sensul formării $CaSO_4.2H_2O$, precipitat care nu duce la formarea cristalelor. Tehnologia propusă se bazează pe neutralizarea concomitentă cu introducerea unor germeni de cristalizare (gips tehnic), în canități de circa 0,65 g/l în aceste condiții cristalizarea gipsului avînd loc predominant sub formă de $CaSO_4$. $2H_2O$.

KOCERGHIN, V. P., HOHRIN, S. S., NOVIKOVA, E. V. și DOLGHIH, S. V., Izv. Vissih. Ucebn. Zavad., Him. i Him. tehnol., 10, nr. 10, oct. 1981, p. 1276—1279.

G.G.

Urmare bibliografie la articolul L. Kékedy: Senzori ceramici pentru gaze, de la pag. 292.

38. CULLINGFORD, C. V., READ, M. A., Brevet R.F.G, 285789, Chem Abstr. 90, 91757z.
39. EARLE, M. D., Phys. Rev., 61, 1942, p. 56.
40. TANNHÄUSER, D. S., Solid State Comm., 1, 1963, p 223.
41. BLUMENTHAL, R. N., COBURN, J., BAUKUS, J., HIRTHE, W. M., J. Phys. Chem., Solids, 27, 1966, p. 643.
42. BLUMENTHAL, R. N., BAUKUS, J., HIRTHE, W. M., J. Electrochem. Soc., 114, 1967, p. 172.
43. BLUMENTHAL, R. N., KIRK, J. C., HIRTHE, W. M., J. Phys. Chem. Solids, 28, 1967, p. 1077.
44. MALEUNDA, J., FAHRI, R., PETOT-ERVAS, G., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 16, 1979, p. 13.
45. BRAGIN, JU., KIKTENKO, V. N., TOKMOTISLOV, S. Z., Kosm. Issled., 12, 1974, p. 763.
46. HOLZÄPFEL, G., RICKERT, H., Naturwiss., 64, 1977, p. 53.

Intrat în redacție: 26. IV. 1980.

Indicatori tehnico-economici '80

Unul dintre principalele mijloace de îmbunătățire a eficienței producției în industria chimică îl constituie reducerea consumurilor specifice de materii prime și utilități care, împreună cu creșterea productivității muncii și reducerea investiției specifice, constituie elementele ce încearcă să compenseze influențele negative care intervin în costuri ca urmare a creșterii rapide a prețurilor materiilor prime și ale resurselor energetice din ultimii ani pe plan mondial.

Tendința reducerii costurilor prin aplicarea unor tehnologii noi sau prin îmbunătățirea celor existente se manifestă, în prezent, în toate țările industrializate, unde creșterea prețurilor materiilor prime și, în special, ale resurselor energetice a dus la oprirea unui număr tot mai mare de instalații, ale căror tehnologii au devenit în scurt timp, în noile condiții de prețuri, ineficiente. De aceea, în momentul de față, s-ar putea spune chiar că, în mod spontan, s-a inițiat pe plan mondial o vastă activitate de cercetare menită să îmbunătățească eficiența instalațiilor existente prin reducerea consumurilor specifice de materii prime și utilități.

În vederea cunoașterii stadiului actual al tehnologiilor de fabricație practicate în țările industrializate, Revista de chimie a luat inițiativa înființării acestei rubrici cu ajutorul căreia cititorii vor fi informați lunar, în mod succint, asupra tehnologiilor folosite în străinătate pentru obținerea principalelor produse chimice, precum și asupra consumurilor specifice de materii prime, utilități și manoperă, elemente de bază în dimensionarea costurilor.

1. *ACETONA*

Procedeul Aldehyd GmbH

Compania vest-germană Hoechst-Uhde a pus la punct un procedeu de obținere a acetonei prin oxidarea directă a propilenei cu aer, în prezență de catalizator. Drept catalizator se folosește o soluție apoasă de clorură cuprică conținînd mici cantități de clorură de paladiu. În proces, clorura de paladiu este redusă la paladiu elementar și acid clorhidric care este reoxidat de către clorura cuprică cu formare de clorură cuproasă și apă. În timpul regenerării catalizatorului clorura cuproasă este reoxidată la clorură cuprică.

Procedeul menționat constă din introducerea sub presiune în proces continuu a propilenei și a soluției de catalizator într-un reactor special construit în acest scop în care propilena este practic oxidată integral în acetonă la o singură trecere. Reacția decurge la presiuni moderate și la temperaturi de pînă la 115°C.

Căldura rezultată din reacție (62 kcal/mol) este recuperată. După ieșirea din reactor masa de reacție este adusă la presiunea atmosferică situație în care, acetona brută este separată de soluția de catalizator. Aceasta din urmă este tratată cu aer pentru regenerare și apoi reintrodusă în reactor. Acetona brută este purificată prin distilare cu ajutorul a două coloane.

Aerul folosit pentru oxidare, fiind după reacție practic lipsit de oxigen, poate fi utilizat drept gaz inert sau evacuat în atmosferă.

Randamentul în acetonă față de propilena folosită este de 92,7%.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acetonă sînt următoarele:

Propilenă (minimum 90% calculată în 100%), kg		781
Aer, nm³		1100
Acid clorhidric (100% folosit ca soluție 30%), kg		15
Catalizatori:	clorură de paladiu, g	0,9
	clorură cuprică dihidratată, g	150
Apă deionizată, m³		3
Apă de răcire (20°C), m³		584
Abur, t		7,5
Energie electrică (inclusiv comprimarea aerului), kWh		374

Personalul necesar operării unei astfel de instalații constă din: un șef de secție; un maistru; 3—4 operatori pe schimb în funcție de mărimea instalației.

Pînă la sfîrșitul anului 1980, procedeul descris a fost aplicat în mai multe instalații industriale cu capacitate totală de producție de 81 000 t/an.

2. *ACETALDEHIDA*

Procedeul Aldehyd GmbH

Compania vest-germană Hoechst-Uhde a pus la punct un procedeu pentru oxidarea directă a etilenei în două variante tehnologice și anume una folosind ca agent de oxidare oxigenul și cealaltă folosind ca agent de oxidare aerul atmosferic. Alegerea variantei celei mai convenabile depinde de condițiile locale de amplasare a instalației, de costul oxigenului, de prețurile utilităților și de puritatea etilenei.

Drept catalizator, procedeul menționat folosește o soluție de clorură cuprică conținînd mici cantități de clorură de paladiu.

În proces clorura de paladiu este redusă la paladiu elementar și acid clorhidric care este reoxidat de către clorura cuprică cu formare de clorură cuproasă și apă. În timpul regenerării catalizatorului clorura cuproasă este reoxidată la clorură cuprică.

Reacția de oxidare a etilenei și de regenerare a catalizatorului pot fi conduse separat sau împreună.

Procedeul menționat constă din introducerea etilenei și a oxigenului într-un reactor cilindric vertical umplut cu soluție de catalizator. Reacția are loc la o ușoară suprapresiune și la temperatura de fierbere a soluției apoase de catalizator. Căldura rezultată din reacție (58 kcal/mol) este recuperată. Întrucît inițial ea este preluată de soluția de catalizator contribuind la evaporarea apei și deci la concentrarea soluției, menținerea constantă a concentrației acesteia se realizează prin adaosul continuu de apă. După reacție acetaldehida produsă este condensată, iar gazele nereacționate sînt spălate cu apă pentru reținerea restului de acetaldehidă antrenată, după care sînt reintroduse în reactorul de oxidare.

Acetaldehida brută astfel obținută este separată de apă și de subproduse prin distilare cu ajutorul a două coloane.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acetaldehidă sînt următoarele:

Etilenă (min. 99,8% vol.), kg		670
Oxigen, nm³		275
Catalizatori:	clorură de paladiu, g	0,9
	clorură cuprică dihidratată, g	150
Acid clorhidric (100% ca soluție 30%), kg		10
Apă de răcire (25°C), m³		200
Apă tehnologică, m³		6
Apă deionizată, m³		1,5
Abur, t		1,2

Randamentul în acetaldehidă față de etilena folosită este de 95%.

Personalul necesar operării unei astfel de instalații constă din:

— un șef de secție;
— un maistru;
— 3—4 operatori/schimb în funcție de mărimea instalației.

Pînă la sfîrșitul anului 1980 instalațiile industriale în funcțiune care folosesc acest procedeu dispuneau de o capacitate totală de producție de 2 240 000 t/an acetaldehidă, în cursul anilor 1980—1981 fiind în construcție noi instalații a căror capacitate totală de producție este de 330 000 t/an acetaldehidă.

3. *ANHIDRIDA MALEICĂ*

Procedeul Alusuisse

Compania italiană Alusuisse a transformat o instalație de obținere a anhidridei maleice prin oxidarea benzenului prin trecerea ei pe oxidarea *n*-butanului, în anul 1975. Recuperarea anhidridei maleice din produsele de oxidare se realiza ca în toate procedeele convenționale, în proporție de circa 50% din fracțiunea lichidă brută rezultată prin condensarea produselor de reacție, iar restul de 50% se recupera prin absorbție în apă sub formă de acid maleic. Soluția de acid maleic deshidratată cu ortoxilen permite obținerea unei anhidride maleice brute, care amestecată cu cea rezultată din produsele de condensare era supusă distilării pentru purificare finală.

Datorită faptului că absorbția anhidridei maleice brute în apă, urmată de dehidratarea acidului maleic rezultat implică atît investiții mari, cît și un consum important de energie termică, compania Alusuisse a elaborat un nou procedeu, procedeul anhidru, în care absorbția în apă, ce se dimensiona pentru circa 50% din capacitatea de producție a reactoarelor de anhidridă maleică, este înlocuită cu dizolvarea anhidridei maleice într-un solvent organic, procedeu ce prezintă următoarele avantaje:

— importante economii de energie;

— eliminarea practic totală a problemelor ecologice ce apar în procedeele convenționale;

— investiții mai reduse;

— randamente mai bune (din proces nu rezultă ca subprodus acidul fumaric);

— realizarea unui procedeu integral continuu;

— eliminarea problemelor de coroziune ridicate de manipularea soluțiilor apoase de acid maleic la temperaturi ridicate.

Noul procedeu anhidru, care folosește și un reactor de oxidare îmbunătățit, precum și un nou catalizator (USP nr. 4 085 106, 4 100 106, 4 178 298, 4 181 628) pe bază de vanadiu și fosfor, precum și alte elemente menite să îi îmbunătățească atît activitatea, cît și selectivitatea, constă din următoarele:

— aerul atmosferic filtrat, comprimat și preîncălzit este amestecat cu *n*-butan în proporție corespunzătoare (în afara limitelor de explozie) și introdus într-un reactor cu fascicul tubular umplut cu granule de catalizator. Catalizatorul, avînd rezistențe mecanice bune nu se pulverizează în timpul utilizării, durata de activitate demonstrată experimental fiind de minim 30 de luni.

Reacția de oxidare a *n*-butanului fiind puternic exotermă, reactorul este umplut în spațiul intertubular cu un amestec de săruri topite care preiau căldura de reacție și care, cu ajutorul unei pompe, sînt trimise în circuit închis la un schimbător de căldură de unde energia termică se recuperează sub formă de abur de pînă la 100 at. Temperatura sărurilor topite în reactor variază între 360 și 400°C, în funcție de vîrsta catalizatorului.

Parametrii de funcționare ai reactorului sînt urmăriți continuu și automat. Datele obținute sînt trecute într-un calculator care permite reglarea funcționării reactorului, (randamentul, selectivitatea, cantitatea de *n*-butan netransformată, conținutul în oxid și bioxid de carbon din gazele rezultate din reactor, concentrația în *n*-butan etc.) gazele care părăsesc reactorul fiind răcite la 150°C printr-un răcitor în care căldura se recuperează sub formă de abur de înaltă presiune.

După răcirea produselor de reacție la temperatura de 150°C ele sînt introduse în secția de recuperare unde anhidrida maleică este reținută prin absorbție cu ajutorul unui solvent organic inactiv din punct de vedere chimic și termic la condițiile de lucru la care este supus. Acest solvent are o foarte redusă afinitate față de apă și dispune de o mare capacitate de dizolvare a anhidridei maleice.

Absorbția anhidridei maleice în solventul amintit are loc într-o coloană special proiectată pentru a asigura reținerea oricăror urme de anhidridă maleică existentă în gazele rezultate din reactorul de oxidare. Principalul parametru de control al acestei coloane este temperatura de funcționare, întrucît trebuie evitată complet condensarea vaporilor de apă existenți în gaze, întrucît altfel se formează acid maleic care, izomerizîndu-se cu ușurință în fazele următoare în acid fumaric, creează pierderi de randament.

Gazele evacuate din coloana de absorbție conținînd azot, oxigen, oxid de carbon, bioxid de carbon, mici cantități de *n*-butan, precum și mici cantități de subproduse sînt incinerate. Soluția de anhidridă maleică rezultată din coloana de absorbție este încălzită și trimisă la o coloană de stripare din care anhidrida maleică, sub formă de vapori, este evacuată pe la partea superioară a acestuia împreună cu mici cantități de produse mai volatile, precum și cu urme de solvent antrenat.

Solventul colectat pe la baza coloanei de stripare este răcit pentru recuperarea căldurii și apoi reciclat în coloana de absorbție. Purificarea anhidridei maleice brute constă din trecerea acesteia prin două coloane de distilare. Fracțiunile mai ușoare constînd în principal din acid acetic și acid acrilic se separă pe la partea superioară a primei coloane, în timp ce anhidrida maleică purificată se separă pe la partea superioară a celei de a doua coloane. Pe la baza acesteia se separă solventul antrenat, care este regenerat înainte de a fi reintrodus în circuit. Întregul proces este continuu și complet automatizat.

Lipsa apei în oricare din fazele procesului previne formarea unor soluții poluante, iar incinerarea gazelor reziduale asigură evitarea răspîndirii oricăror noxe periculoase în atmosferă.

Din punctul de vedere al valorii de investiții, în tabelul 1 se indică în mii dolari (prețuri 1981) costul unei instalații cu o capacitate de producție de 30 000 t/an anhidridă maleică la limita bateriei, în două variante (noul procedeu anhidru și procedeul cu recuperare cu apă). În valorile indicate nu sînt incluse următoarele obiecte: depozitarea *n*-butanului, depozitarea anhidridei maleice solide, secția de granulare și depozitare a anhidridei maleice, stația de incinerare a gazelor reziduale, proiectarea, licența etc.

	Procedeul anhidru	Procedeul cu recuperare cu apă
Utilaje	9 205	10 230
Construcții metalice	450	900
Conducte	2 850	3 200
Echipamente electrice și AMC	1 160	1 130
Construcții	550	620
Montaj	2 650	3 100
Izolări și vopsitorie	740	920
Cost total	17 650	19 800

În ceea ce privește costurile de producție în dolari/t (prețuri 1980) pentru anhidrida maleică produsă într-o instalație de 30 000 t/an în cele două variante tehnologice, la limita bateriei, situația este următoarea:

	Procedeul anhidru	Procedeul cu recuperarea cu apă
Materii prime, $/t:		
Butan la 268, $/t	328	336
Catalizatori, chimicale, solvenți	47,5	42,5
Total cost materii prime	375,5	378,5
Utilități, $/t:		
Abur la 17, $/t	(131)	(92,5)
Apă de răcire la 0,023, $/kWh	4	6,2
Energie electrică la 0,03, $/kWh	26,4	40
Apă dedurizată pentru abur la 0,66, $/m³	8,8	8,8
Total cost utilități	(91,2)	(36,9)
Manoperă $/t	15,4	15,4
Întreținere (3% din val. investiției)	17,7	19,8
Asigurări (1% din val. investiției)	5,8	6,6
Amortizări (20% din val. investiției)	117,6	132,0
Total cost la limita bateriei, $/t	440,8	515,4

Ținînd seama de faptul că randamentul de obținere a anhidridei maleice este mai mare cu circa 2% ca urmare a neformării acidului fumaric, că producerea de abur este mai mare cu circa 1,5 t/t, de anhidridă maleică și că investiția specifică este mai mică cu circa 15 $/t, procedeul anhidru apare net mai avantajos. Reducerea costurilor cu circa 76 $/t aduce la o instalație de 30 000 t/an o economie de 2,28 mil. dolari anual.

Hydroc. proc. nr. 11 și 12, 1981

(Continuare în nr. 4)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

a reliable business partner:

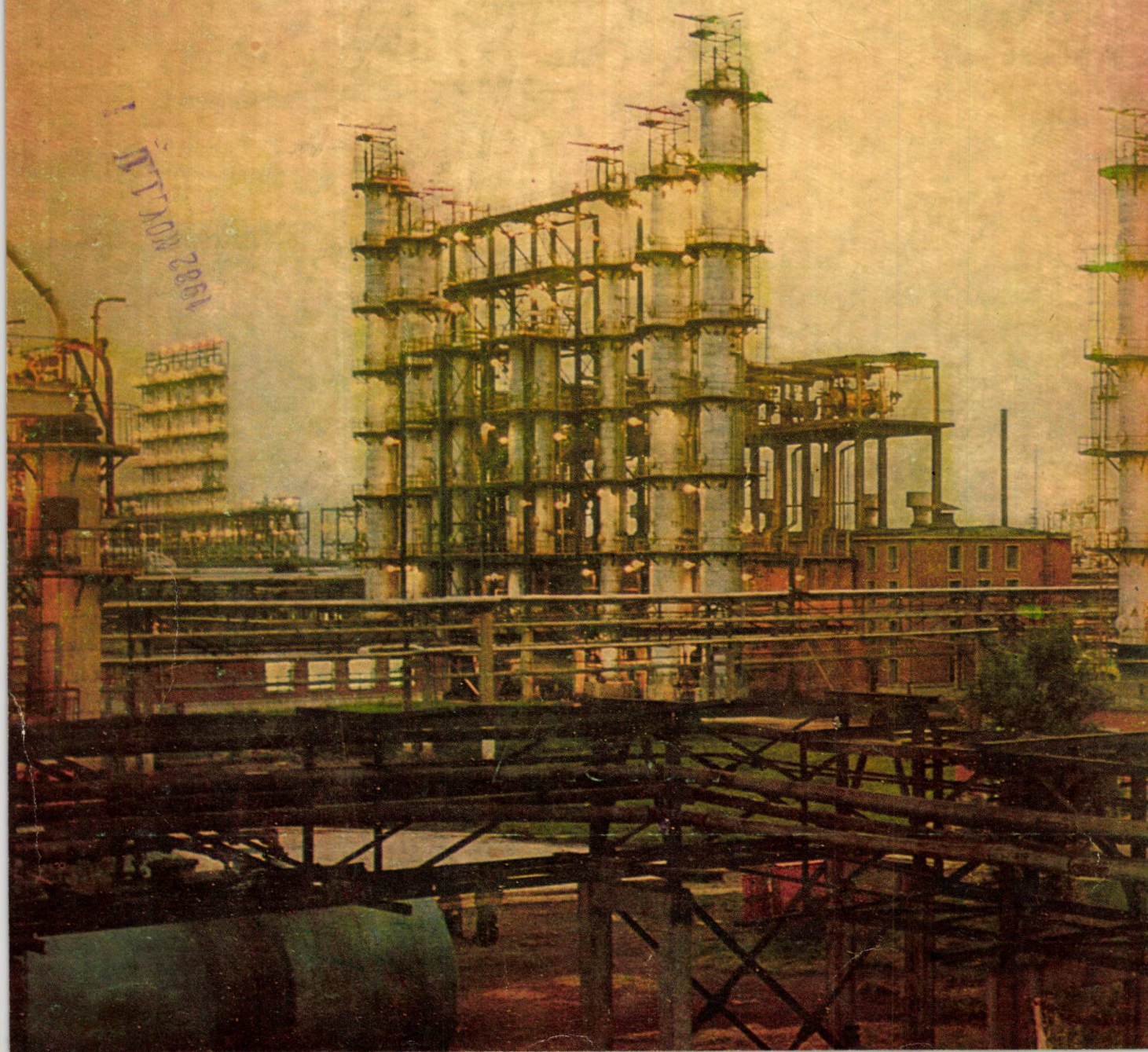
ROMANIAN CHEMISTRY

Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 100 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT



E 1446

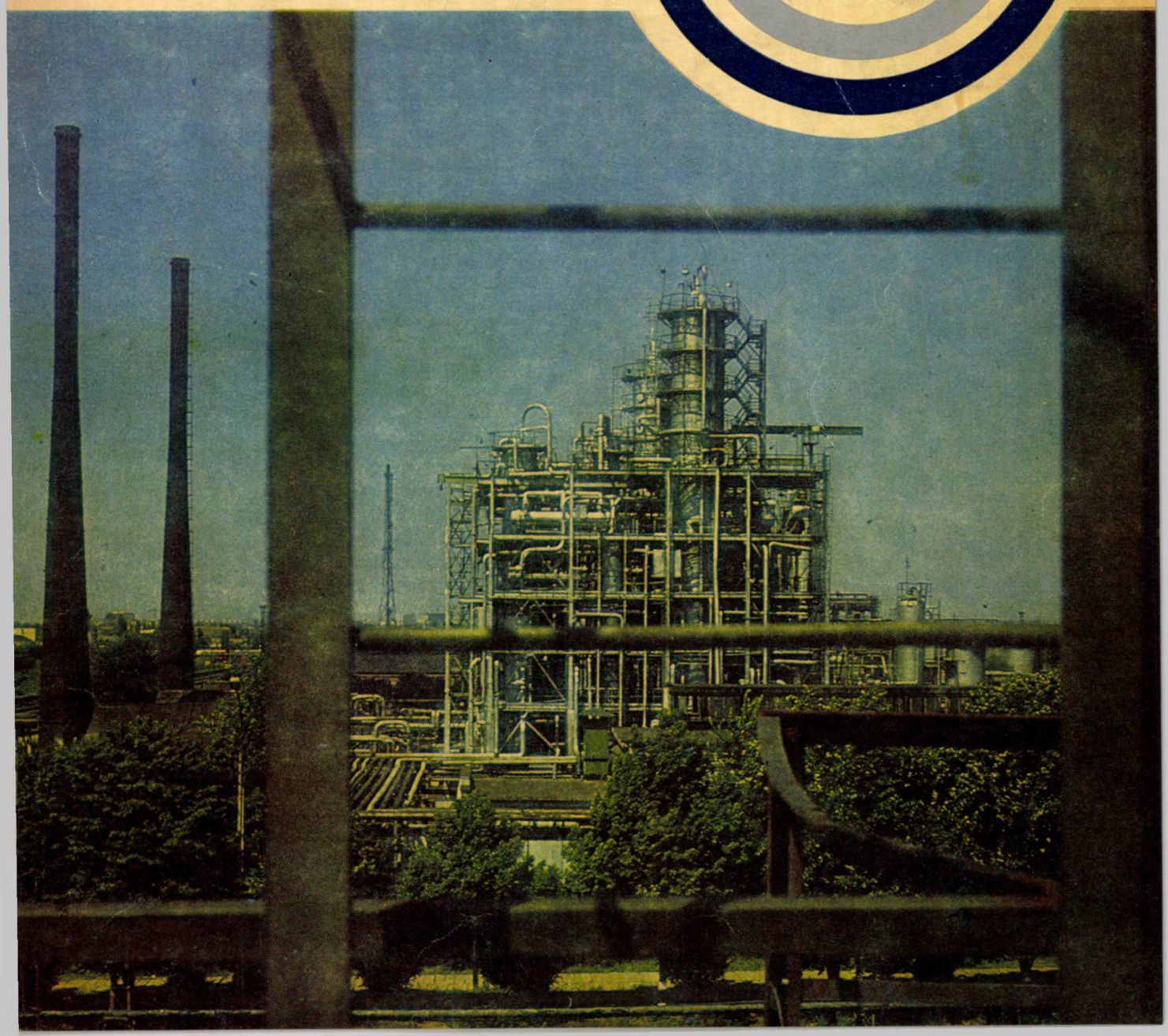
REFERATIVA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

aprilie 1982
vol. 33 pag. 313—416
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (4) 313—416 (1982)

4



REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de Invenție

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16.06.36. • Telex: 01118
011697 • P.O.B.: 1 — 74 • Cables: CHIMIMPORTEXPO
Bucharest — Romania

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Aprilie 1982
vol. 33 pag. 313—416
Chem. Abstr.:
RCBUAU 33 (4) 313—416

4

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

C. ANDREI și V. DOBRESCU
Progrese în cunoașterea mecanismului fotooxidării și fotostabilizării poliolefinelor 317

C. BUDEANU, V. ȘUNEL, C. CIUGUREANU și E. LOGHIN
Sinteze de substanțe anticanceroase. Sinteza și studiul toxicității unor di-(β-cloretil)-amine cu suport de acid 2-formilaminobenzoic 325

A. POPA, C. LUCA, P. ONU, N. BÎLBĂ și E. SIMIONESCU
IV. Posibilități de valorificare a reziduului solid rezultat la descompunerea termică a deșeurilor de cauciuc 329

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, T. BADEA și M. NICOLA
Oxidarea anodică a *p*-cloranilinei pe electrozi de platină 333

S. DANEȘ și F. EM. DANEȘ
Regimuri de echilibru în sistem închis cu o reacție chimică 337

D. RADU
Dependența unghiurilor caracteristice stării vitroase de structura electronică a elementelor componente 343

R. Z. TUDOSE și I. TODEA
Particularitățile unui utilaj de fluidizare continuă cu contact diferențial 347

E. NICULESCU-MIZIL
Producerea microprocesoarelor în România și utilizarea lor în industria chimică. Realizări și perspective 353

GH. SORESCU și V. MARINOIU
Stadiul actual al conducerii automate a proceselor de fracționare 359

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA și L. IVANOV
Metodă și electrod-sumă pentru determinarea concentrației totale de ioni liberi din soluții. I 367

L. MARTONY, EC. PRINCZ, G. NEMEȘ și A. NIMARĂ
Valorificarea deșeurilor industriale. I. Metode analitice pentru determinarea conținutului de elemente utile din zguri 371

G. MARCU și C. NAȘCU
Separarea Pd (II) și Pt (IV) de Rh (III) utilizînd acidul ascorbic ca agent reducător 374

M. RENERT
Concentrări de eforturi unitare în corpul cilindric cu racord radial 379

V. I. POP și Ș. IONESCU-HOMORICEANU
Epurarea apelor reziduale din industria de prelucrare a țițeiului și petrochimică 383

SCURTE COMUNICĂRI

I. SÂRGHIE și E. SÎRGHIE
Separarea prin extracție a elementelor din grupa a III-a. III. Separarea în sistemul tiocianat-proclorperazina 387

I. CURIEVICI, ȘT. UNGUREANU și M. TOMNIUC
Debitmetru cu diafragmă și silfoane 389

ACTUALITATEA ȘTIINȚIFICĂ

C. UNGUREANU, V. MERCEA și V. COSMA
Separarea izotopilor prin excitare selectivă cu laser 391

● Noutăți pe meridiane 399 ● Documentare 407 ● Recenzii 316, 324, 357, 366, 398, 406 ● ● Brevete 328, 336, 370, 373, 378

Coperta: Combinatul petrochimic-Teleajen. Vedere parțială.

CONTENTS

C. ANDREI, V. DOBRESCU
Mechanisms of Photooxydation and Photostabilization of Polyolefines 317

C. BUDEANU, V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, E. LOGHIN
Synthesis of Antitumor Substances. Synthesis and Study on the Toxicity of Some Di-(β-chloroethyl)-amines on 2-formylamino-benzoic Acid Carrier 325

A. POPA, C. LUCA, P. ONU, N. BÎLBĂ, E. SIMIONESCU
Wastes Reusage of Solid Residues from Thermal Decomposition of Rubber 329

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, T. BADEA, M. NICOLA
Anodic Oxidation of *p*-chlorine-aniline on Platinum Electrodes 333

S. DANEŞ, F. EM. DANEŞ
Equilibrium States in a Closed System with One Chemical Reaction 337

D. RADU
Dependance of the Vitreous State Specific Angles on the Electronic Structure of the Components 343

R. Z. TUDOSE, I. TODEA
Characteristics of a Continuous Fluidization Equipment with Differential Contact 347

E. NICULESCU-MIZIL
Romanian Made Microprocessors Applied in the Chemical Industry. Achievements and Prospects 353

G. SORESCU, V. MARINOIU
Automatic Control of Distillation Processes 359

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV
Method and Sum-electrode for Determining the Total Concentration of Free Ions in Solutions. I 367

L. MARTONY, EC. PRINCZ, G. NEMES, A. NIMARĂ
Reusage of Industrial Wastes. I. Analytical Methods for Determining the Content of useful Elements in Some Slags 371

G. MARCU, C. NAŞCU
Separation of Pd (II) and Pt (IV) from Rh (III) by Reduction with Ascorbic Acid 374

M. RENERT
Unitary Stress Concentrations in Cylindrical Pressure Vessels with Flush Radial Nozzles 379

V. I. POP, S. IONESCU-HOMORICEANU
Treatment of Waste Waters in the Petrochemical and Oil Processing Industry 383

BRIEF REPORTS

I. SĂRGHIE, E. SÎRGHIE
Separation of Group III Elements by Extraction. III. Separation of the Thiocyanate-perchloroperazine 387

I. CURIEVICI, ST. UNGUREANU, M. TOMNIUC
Flow-meter with Diaphragm and Silphons 389

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

C. UNGUREANU, V. MERCEA, V. COSMA
Separation of Isotopes by Selective Laser Excitation 391

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to:
Revista de Chimie, R — 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Petrochemical Plant—Teleajen. Parţial View

СОДЕРЖАНИЕ

К. АНДРЕЙ, В. ДОБРЕСКУ
Механизмы фотоокисления и фотостабилизации полиолефинов 317

К. БУДЯНУ, В. ШУНЕЛЬ, К. ЧУГУРЯНУ, Е. ЛОГИН
Синтезы антиканцерогенных веществ. Синтез и изучение токсичности некоторых ди-(β-хлорэтил)-аминов, нанесенных на 2-формиламино-бензойной кислоте 325

А. ПОПА, К. ЛУКА, П. ОНУ, Н. БЫЛБЭ, Е. СИМИОНЕСКУ
Возможности использования твердого остатка, образующегося при термическом разложении резиновых отходов 329

В. БРЫНЗОЙ, С. ШТЕРНБЕРГ, Т. БАДЯ, М. НИКОЛА
Анодное окисление п-хлор-анилина на платиновых электродах. 333

С. ДАНЕШ, Ф. ЕМ. ДАНЕШ
Равновесные режимы в замкнутой системе с одной химической реакцией 337

Д. РАДУ
Зависимость углов, характерных для стеклообразного состояния от электронной структуры составляющих элементов 343

Р. З. ТУДОСЕ, И. ТОДЯ
Особенности установки непрерыного розжижения с дифференциальным контактом 347

Е. НИКУЛЕСКУ-МИЗИЛ
Производство микропроцессоров в Румынии и их применение в химической промышленности. Достижения и перспективы 353

Г. СОРЕСКУ, В. МАРИНОЮ
Современное состояние автоматического управления процессов фракционирования 359

Н. БОНЧОКАТ, М. БОРДА, С. БОРКА, Л. ИВАНОВ
Метод и электрод — сумма для определения общей концентрации свободных ионов в растворах 367

Л. МАРТОНИ, ЕК. ПРИНЦ, Г. НЕМЕШ, А. НИМАРЭ
Использование промышленных отходов. I. Аналитические методы определения содержания полезных элементов в шлаках 371

Г. МАРКУ, К. НАШКУ
Разделение Pd (II) и Pt (IV) от Rh (III) с помощью аскорбиновой кислоты в качестве востановителя 374

М. РЕНЕРТ
Сосредоточение единичных напряжений в цилиндрическом корпусе с радиальным соединением 379

В. И. ПОП, С. ИОНЕСКУ-ХОМОРИЧЯНУ
Очистка сточных вод в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности 383

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. СЫРГИЕ, Е. СЫРГИЕ
Разделение экстракцией элементов IIIей группы. III. Разделение в системе тиоцианат — перхлорпиперазин 387

И. КУРЬЕВИЧ, СТ. УНГУРЯНУ, М. ТОМНЮК
Расходомер с диафрагмой и сильфонами. 389

НАУЧНЫЕ НОВОСТИ

К. УНГУРЯНУ, В. МЕРЧА, В. КОСМА
Разделение изотопов селективным возбуждением Лазером 391

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România.
ОБЛОЖКА: Нефтехмический Комбинат — Теляжен. Частичный Вид.

INHALT

C. ANDREI, V. DOBRESCU
Fortschritte in der Erkenntnis des Mechanismus der Photooxydation und Photostabilisation der Polyolefine 317

C. BUDEANU, V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, E. LOGHIN
Synthese von Substanzen zur Krebsbekämpfung. Synthese und Studium der Giftwirkung einiger Di-(β-Chloräthyl)-Amine mit 2-Formylaminobenzoesäureunterlage 325

A. POPA, C. LUCA, P. ONU, N. BÎLBĂ, E. SIMIONESCU
IV. Verwertungsmöglichlkeiten des bei der thermischen Zersetzung von Kautschukabfällen gebildeten festen Rückstands 329

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, T. BADEA, M. NICOLA
Anodische Oxydation des *p*-Chloranilins an Platinelektroden 333

S. DANEŞ, F. EM. DANEŞ
Gleichgewichtszustand in geschlossenem System mit einer chemischen Reaktion 337

D. RADU
Abhängigkeit der den vitrösen Zustand kennzeichnenden Winkel von der Elektronenstruktur der beteiligten Elemente 343

R. Z. TUDOSE, I. TODEA
Eigenschaften einer Anlage für kontinuierliche Verflüssigung mit differential Kontakt 347

E. NICULESCU-MIZIL
Produktion der Mikroprozessoren in Rumänien und ihre Verwendung in der chemischen Industrie. Errungenschaften und Perspektiven 353

GH. SORESCU, V. MARINOIU
Aktueller Stand der automatischen Steuerung, der Fraktionierungsvorgänge 359

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV
Methode und Elektroden – Summe zur Bestimmung der Gesamtkonzentration freier Ionen in Lösungen 367

L. MARTONY, EC. PRINCZ, G. NEMEŞ, A. NIMARĂ
Verwertung der Industrieabfälle. I. Analytische Methoden zur Bestimmung des Gehalts an nutzbaren Elementen in Schlacken 371

G. MARCU, C. NAŞCU
Trennung des Pd (II) und Pt(IV) von Rh (III) unter Verwendung der Askorbinsäure als Reduktionsmittel 374

M. RENERT
Konzentrationen einheitlicher Spannungen in zylindrischem Körper mit radialem Ansatz 379

V. I. POP, S. IONESCU-HOMORICEANU
Reinigung der Abwässer aus der erdölverarbeitenden und petrochemischen Industrie 383

KURZFASSUNGEN

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE
Trennung der Elemente der III. Gruppe durch Extraktion. III. Trennung im System Thiozyanat-Prochlorperazin 387

I. CURIEVICI, ŞT. UNGUREANU, M. TOMNIUC
Ventilmesser mit barometrischen Druckdosen 389

AKTUELLES AUS WISSENSCHAFT

C. UNGUREANU, V. MERCEA, V. COSMA
Trennung der Isotope durch selektive Lasererregung 391

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202. România

TITELBILD: Das petrochemische Kombinat – Teleajen. Teilansicht

SOMMAIRE

C. ANDREI, V. DOBRESCU
Progrès à la connaissance du mécanisme de la photooxydation et de la photostabilisation des polyoléfines 317

C. BUDEANU, V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, E. LOGHIN
Synthèses des substances anticancéreuses. Synthèse et étude de la toxicité de quelques di-(β-chloréthyl)-amines à support d'acide 2-formylamino-benzoïque 325

A. POPA, C. LUCA, P. ONU, N. BÎLBĂ, E. SIMIONESCU
Possibilités de valorisation du résidu solide résulté à la décomposition thermique des déchets de caoutchouc 329

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, T. BADEA, M. NICOLA
Oxydation anodique de la *p*-chlor-aniline sur électrodes de platine 333

S. DANEŞ, F. EM. DANEŞ
Régimes d'équilibre en système fermé avec une réaction chimique 337

D. RADU
Dépendance des angles caractéristiques à l'état vitreuse de la structure électronique des élements composants 343

R. TUDOSE, I. TODEA
Particularités d'un outillage de fluidisation continue à contact différentiel 347

E. NICULESCU-MIZIL
Production des microprocesseurs en R.S.R. et leur application dans l'industrie chimique. Réalisation et perspectives 353

GH. SORESCU, V. MARINOIU
Etape actuelle du guidage automatique des processus de fractionnement 359

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV
Méthode et électrode-somme pour la détermination de la concentration totale d'ions libres des solutions 367

L. MARTONY, EC. PRINCZ, G. NEMEŞ, A. NIMARĂ
Valorisation des déchets industriels. I. Méthodes analytiques pour la détermination du contenu d'élements utiles des mâchefers 371

G. MARCU, C. NAŞCU
Séparation du Pd(II) et du Pt(IV) du Rh (III) en utilisant l'acide ascorbique comme agent de réduction 374

M. RENERT
Concentrations d'efforts unitaires au corp cylindrique à raccord radial 379

V. I. POP, S. IONESCU-HOMORICEANU
Epuration des eaux résiduaires de l'industrie de traitement du pétrole et de l'industrie pétrochimique 383

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE
Séparation par extraction des élements du III-ème groupe. III. Séparation au système thiocyanat-prochlorpérazine 387

I. CURIEVICI, ŞT. UNGUREANU, M. TOMNIUC
Indicateur de débit à diaphragme et tube ondulé flexible 389

ACTUALITÉ SCINTIFIQUE

C. UNGUREANU, V. MERCEA, V. COSMA
Séparation des isotopes par excitation sélective à laser 391

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România.

LA COUVERTURE: Combinat Pétrochimique – Teleajen. Vue partielle.

recenzie

STRUBE W.: Der historische Weg der Chemie. **Drumul istoric al chimiei.** VEB Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981. Volumul I, 192 pag. și volumul II, 215 pag.

Lucrarea se concentrează asupra proceselor de dezvoltare ale chimiei și, fără multe detalii, își fixează drept scop trezirea interesului pentru dezvoltarea istorică a proceselor chimice, prezentînd în primul subcapitol al cărții modul de apariție a descoperirilor, invențiilor și cunoștințelor care au contribuit la atingerea stadiului actual al civilizației.

Autorul precizează că lucrarea abordează — diferit de cărțile scrise în ultimii 150 de ani despre chimie — o altă concepție și un alt mod de redare a evenimentelor istorice. Se arată că, în perioade istorice diferite, deși în chimie au dominat diverse orientări, niciodată nu a fost urmată una singură și că pe lîngă orientarea principală au coexistat întotdeauna și altele secundare. Relația existentă astăzi între științele naturii și producție s-a creat abia în secolul al XIX-lea. Acest lucru este îndeosebi valabil pentru chimie, deoarece independența ca știință în sensul modern, chimia și-a dobîndit-o abia în secolul al XVIII-lea.

Făcînd abstracție de diversele polemici în ceea ce privește periodizarea chimiei, lucrarea caută să releve evenimentele mai deosebite și să prezinte importanța lor pentru dezvoltarea societății și, implicit, a chimiei.

În ultima sută de ani, științele naturii au revoluționat nu numai tehnicile de producție tradiționale dar au lăsat să se nască și altele complet noi. Au fost dezlegate „enigmele" proceselor de oxidare, ale vegetației, ale diferitelor boli infecțioase, a fost studiat nucleul atomilor, a fost descoperită legea conservării energiei, a interdependenței dintre masă și energie.

A fost necesar un timp îndelungat pentru a se recunoaște că dezvoltarea societății în ansamblu constituie obiectul istoriei. La început au prezentat interes istoric evenimentele importante și marile personalități. Cu timpul oamenii de știință au studiat din punct de vedere istoric și noi domenii: artele, cultura, literatura, producția, mișcarea muncitorească.

Interesul pentru istoria științelor naturii s-a dezvoltat către sfîrșitul secolului al XVIII-lea, timp în care au apărut primele lucrări independente despre istoria chimiei.

Volumul I este împărțit în șapte capitole avînd fiecare cîte un moto adecvat, redat din spusele și scrierile marilor chimiști. Ele tratează: scopul și sarcinile istoriografiei chimiei, practica chimiei și teoriile din domeniul chimiei pînă la începutul erei noastre, alchimia, chimia meșteșugărească pînă la revoluția industrială, tehnica și arta experimentării precum și teoriile pînă la Lavoisier — fiind subdivizate în subcapitole semnificativ intitulate.

Volumul II al lucrării cuprinde dezvoltarea istorică a chimiei în intervalul de timp de la revoluția industrială și pînă la începutul secolului al XX-lea. Capitolele, foarte sistematic subdivizate pe teme bine delimitate, tratează evoluția teoriilor în chimie, a domeniului experimentării a domeniului industrial și evoluția istoriografiei chimiei.

Tratarea și prezentarea capitolelor referitoare la tehnologii, la aspectele economice și de schimburi de produse cu prezentarea chiar a unor prețuri de epocă, date privind dotări și utilaje, baza de materii prime, încercări de adaptare a unor noi materii prime, ca urmare a unor situații conjuncturale apărute, la tehnologii și mijloace de producție existente, reține interesul cititorului. Sînt, de asemenea, prezentate interdependențele cu alte sectoare economice, îndeosebi cu agricultura și cu celelalte subramuri meșteșugărești și cu influențele sociale.

Prezentarea foarte documentată, într-o formă deosebit de concisă, a acestui vast material, pe bază de figuri de epocă și materiale descriptive intuitive, cuprinde între altele și evoluția filozofiei de la mitologie, superstiție și religie, evidențierea influenței epocilor de transmutații interpenetrante asupra dezvoltării chimiei ca știință și relațiile de interdependență ce există între chimie, fizică, mineralogie, astronomie și filozofie.

Sînt pe larg tratate — din păcate cu referiri mai extinse numai la spațiul de limbă germană — dezvoltarea și decăderea alchimiei, furnizîndu-se totuși date faptice foarte revelatoare asupra acestui curent și acestei epoci mult controversate.

Secolul al XVIII-lea cu multitudinea de teorii și legi se prezintă în detaliu, ținîndu-se seama de evoluția aspectelor teoretice de bază în științele chimice, începînd de la Lavoisier și Dalton, pînă la Bohr și Rutherford.

Baza materială și organizarea muncii în laboratoare în decursul secolelor și influența acestora asupra evoluției tehnicii experimentale ocupă un loc important în lucrare, mai pe larg tratate decît începuturile și dezvoltarea primelor ramuri ale chimiei industriale, cu toate că se prezintă bine documentat, condițiile social-economice (cerințele cantitative și calitative ale pieții, număr de personal, durata timpului de lucru, măsuri de protecție etc.) care au declanșat și au influențat creșterea potențialului industrial al acestei ramuri. Se face un istoric al operațiilor și procedeelor de lucru, al rețetelor și fazelor tehnologice, prezentîndu-se chiar și brevete de epocă.

Diversitatea de date statistice, cu indicații cantitative și valorice privind unitățile industrial-manufacturiere din epocile tratate, contribuie la creșterea interesului cititorului.

În încheiere, autorul subliniază importanța istoriografiei chimiei, numind istoria chimiei, istoria ideilor, deoarece este strîns legată de dezvoltarea chimiei. Se obțin prin această istoriografie informații despre importanța și rolul chimiei, poziția ei între celelalte științe și în societate, redîndu-se problemele și curentele științifice ale fiecărei epoci. Se prezintă controversele legate de aceste probleme în decursul timpurilor între chimiști și filozofi și alți oameni de știință, dar, ceea ce este mai important și util este prezentarea dezvoltării conceptului și metodologiei acestei discipline.

Multitudinea și consistența datelor prezentate dau lucrării un caracter enciclopedic de o valoare documentară remarcabilă.

Merită atenție bogata bibliografie (280 referințe) și enumerarea suplimentară a unei liste de 151 de titluri din literatura mondială de profil.

Multitudinea de informații și modul calificat de prezentare recomandă lucrarea pentru traducere, putînd astfel umple un gol resimțit în bibliotecile noastre și oferi chimiștilor o sursă de documentare, despre unele aspecte mai puțin cunoscute ale chimiei și industriei chimice, nu numai utilă dar și interesantă.

(Dx.)

CONSTANTIN ANDREI
VIORICA DOBRESCU

Progrese în cunoașterea mecanismului fotooxidării și fotostabilizării poliolefinelor

C.Z. 678,74:66.094,3

În lucrare se prezintă stadiul actual al cercetărilor privind mecanismul procesului de fotodegradare și fotostabilizare a poliolefinelor. Pe baza schemei mecanismului de fotooxidare în care se evidențiază rolul speciilor active, îndeosebi în stadiul de inițiere a fotodegradării, precum și rolul oxigenului singlet, se arată posibilitățile de fotostabilizare a poliolefinelor. Se descriu mecanismele de protecție prin care acționează absorberii UV, dezactivatorii („Quencheri"), descompozanții de hidroperoxizi, captatorii de radicali („Scavengers"), precum și mecanismul de acțiune a aminelor împiedicate steric (HALS).

The present state of the research work on the polyolefines degradation and photostabilization process is presented. Possibilities of polyolefines photostabilization are evaluated on the basis of the photooxydation mechanism. The role of the active species, mainly in the photodegradation initiation step, as well as the role of the singlet oxygen are rendered evident. The protection mechanisms by which the UV absorbers, the quenchers, the hydroperoxyde decomposers, radical (Scavengers) and the steric hindered amines (HALS) act, are described.

В работе представлено современное состояние исследований механизма процесса фотодеградации и фотостабилизации полиолефинов. На основе схемы механизма фотоокисления, в которой выделяется роль активных частиц, особенно на стадии инициирования фотодеградации, а также роль синглетного кислорода, перечисляются возможности фотостабилизации полиолефинов. Описываются механизмы защитного действия проявленного УФ абсорберами, дезактиваторами (« Quenchers »), разлагателями гидроперекисей, улавителями радикалов (« Scavengers »), а также механизм действия стерически затрудненных аминов (HALS)

Materialele plastice, în timpul utilizării și chiar al depozitării lor în condiții atmosferice, sub influența oxigenului, căldurii și luminii, sînt supuse unui proces de degradare fotooxidativă, cunoscut sub denumirea de îmbătrînire naturală.

Noțiunea de îmbătrînire, preluată din biologie, exclude reversibilitatea, și din motive ușor de înțeles se poate deduce importanța ei considerabilă și pentru materialele plastice.

Poliolefinele, polimeri cu structură parafinică saturată, ce conțin în macromoleculă numai legături C—C și C—H, ar trebui, în mod teoretic, să prezinte o rezistență apreciabilă la acțiunea agenților externi.

Cu toate acestea, s-a observat că poliolefinele sînt susceptibile la procesul de fotodegradare în condiții atmosferice. S-a admis că această sensibilitate la degradarea fotooxidativă se datorește existenței unor defecte de structură, ca: duble legături, ramificări, grupe carbonil, resturi de catalizatori, apărute ca efect al condițiilor de sinteză sau de prelucrare.

Susceptibilitatea poliolefinelor la fotodegradare în condiții atmosferice limitează utilizarea lor în diverse domenii. Această comportare a stimulat, mai cu seamă în ultimul deceniu, cercetările privind fotodegradarea poliolefinelor în vederea cunoașterii mecanismului și al speciilor responsabile pentru degradare și al găsirii de noi sisteme de stabilizare cu eficiență sporită.

Accelerarea ritmului cercetării în acest domeniu a fost cerută și de amploarea crizei economice mondiale a petrolului care impune în continuare găsirea unor soluții tot mai eficiente pentru prelungirea vieții materialelor plastice.

În această lucrare se va prezenta stadiul actual al cercetărilor privind mecanismul procesului de fotodegradare și fotostabilizare a poliolefinelor.

I. Mecanismul fotooxidării poliolefinelor

În procesul de fotooxidare în condiții atmosferice, sensibilitatea poliolefinelor este diferită, crescînd în următoarea ordine:

$$PEj.d < PEî.d. < PP$$

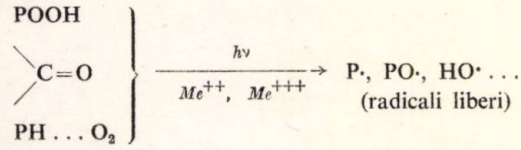
Schema cinetică generală a reacțiilor de fotooxidare a poliolefinelor are la bază mecanismul de oxidare dezvoltat de Bolland și Gee [1], pentru oxidarea termică a cauciucului și generalizat apoi pentru alți polimeri. Diferența principală între mecanismele celor două procese — de oxidare și fotooxidare — constă în mecanismul diferit al reacțiilor de inițiere.

Dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, ICECHIM, Secția de cercetare Brazi — Ploiești
Ing. VIORICA DOBRESCU, ICECHIM — București.

În ultimul deceniu, mecanismul complex al reacţiilor de fotooxidare a poliolefinelor a fost abordat de un număr mare de cercetători [2–15].

Pentru explicarea procesului de fotooxidare a poliolefinelor a fost admisă următoarea schemă generală a mecanismului de reacţie:

iniţiere:



– propagare:

$$P\cdot + O_2 \longrightarrow PO_2\cdot$$

$$PO_2\cdot + PH \longrightarrow PO_2H + P\cdot$$

– transfer:

$$PO\cdot + PH \longrightarrow POH + P\cdot$$

$$HO\cdot + PH \longrightarrow H_2O + P\cdot$$

– terminare:

$$\left.\begin{aligned} PO_2\cdot + PO_2\cdot &\rightarrow \\ P\cdot + \quad PO_2\cdot &\rightarrow \end{aligned}\right\} \text{produse inactive}$$

n care PH, reprezintă poliolefina.

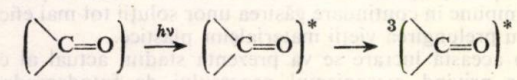
Avîndu-se în vedere că poliolefinele pure nu absorb radiaţiile UV (290–400 nm), ele ar trebui să fie complet stabile la lumină. S-a constatat, însă, că poliolefinele industriale prezintă absorbţie în domeniul 270–330 nm, datorită grupelor cromofore existente în catena polimerului.

Între grupele cromofore capabile să activeze degradarea poliolefinelor au fost considerate: resturi de catalizatori (Ti, Al etc.), hidroperoxizi, grupe carbonil, complecşi cu transfer de sarcină (PH . . . O_2), hidrocarburi polinucleare aromatice (HPNA) absorbite din atmosferă, în timp ce nesaturările şi ramificările constituie precursori ai grupelor cromofore.

Natura grupelor cromofore şi participarea lor în iniţierea fotooxidării constituie încă subiect de discuţie pentru un număr mare de cercetători.

Deoarece reacţiile de fotodegradare se produc chiar la lumină ($\lambda \geqslant 300$ nm), R a n b y şi colaboratorii [16], cît şi T s u j i [17–19] au sugerat că efectele chimice ale iradierii UV asupra acestor polimeri se datoreşte grupelor carbonil localizate de-a lungul catenei polimerului.

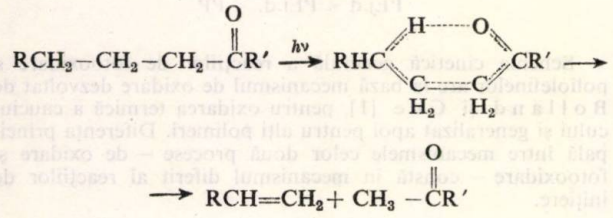
Expuse iradierii, aceste grupe sînt excitate la stările singlet şi triplet:



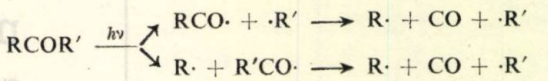
care pot iniţia reacţii fotochimice.

Reacţiile fotochimice ale grupelor carbonil excitate la starea de singlet şi triplet, cunoscute în chimia organică ca reacţii Norrish, duc cu uşurinţă la scindarea lanţului polimeric [3–5, 10–11, 20–22].

Se cunoaşte astăzi că două treimi din grupele carbonil din polietilenă se fotolizează neradicalic după reacţia (Norrish II):



iar restul se descompun cu formare de radicali liberi (Norrish I):



care pot iniţia noi reacţii.

Cu toate acestea, S c o t t şi colaboratorii [23–24] susţin că grupele carbonil au un rol secundar în iniţierea reacţiei de fotooxidare a polietilenei, motivînd că reducerea pronunţată a masei moleculare se produce înainte ca acestea să poată fi detectate în cantitate apreciabilă.

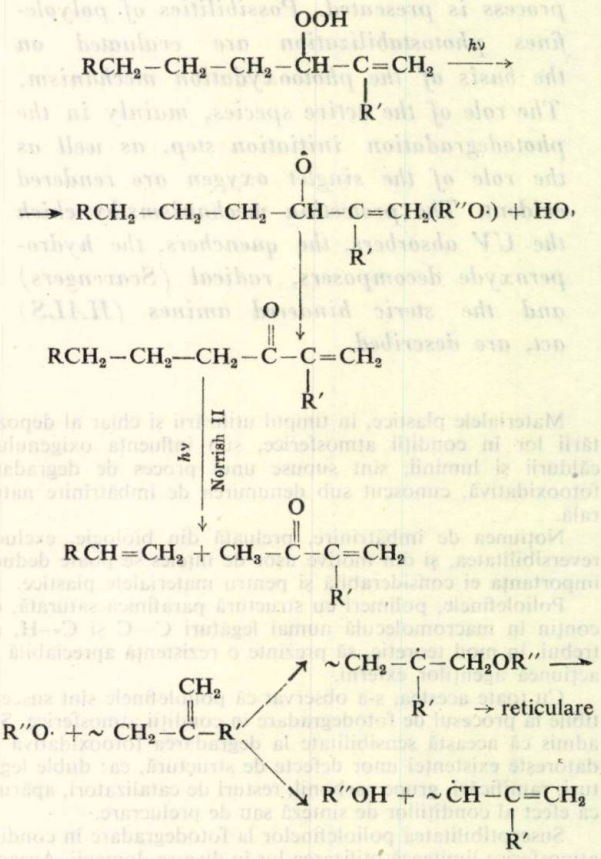
Această presupunere este sprijinită şi de faptul că cetonele alifatice nu se comportă ca fotoactivatori în degradarea fotooxidativă a polipropilenei, în timp ce cetonele aromatice sînt fotoactivatori eficienţi.

Pe aceste considerente, s-a emis ipoteza că hidroperoxizii formaţi iniţial prin autooxidare, ca intermediari, sînt responsabili pentru procesul de fotoiniţiere şi că efectul complecşilor de metal cu activitate de fotostabilizare UV (ditiocarbamaţii de Ni şi Co) este de a elimina iniţiatorii hidroperoxizi [25].

Într-o altă lucrare privind mecanismul procesului de fotoiniţiere a degradării polietilenei, Scott şi colaboratorii [26] arată prin măsurători cantitative că, la concentraţii mici ale grupelor carbonil, hidroperoxizii şi grupele viniliden au rolul principal în treapta de iniţiere.

Ei au demonstrat că dispariţia grupelor viniliden este legată de formarea hidroperoxizilor şi că formarea acestora precede formarea carbonilului conjugat. În ultimul stadiu al reacţiei, fotoliza Norrish II a grupelor carbonil devine preponderentă în proces.

Ei propun următoarea succesiune a reacţiilor în procesul de fotodegradare a polietilenei:

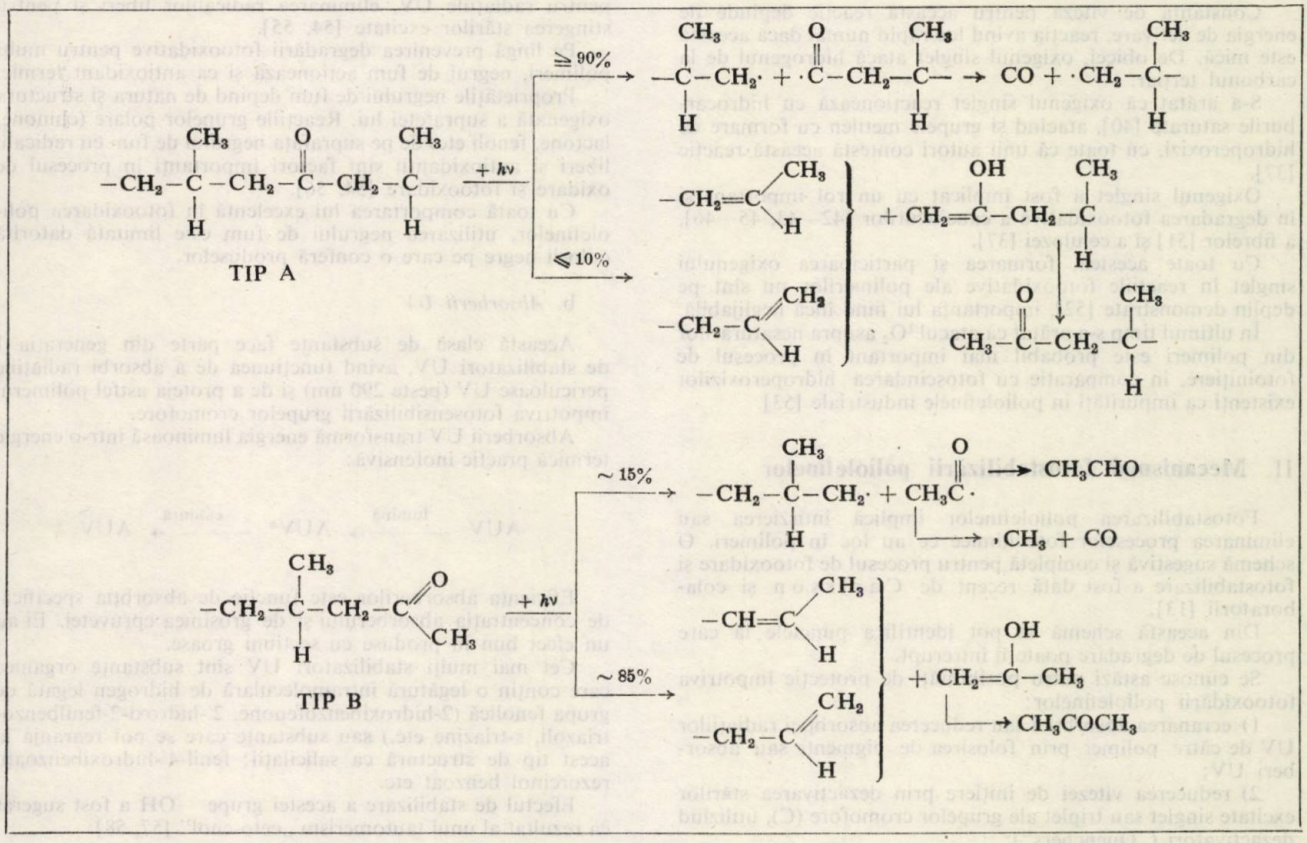


Susţinînd faptul că hidroperoxizii sînt cheia iniţierii atît în procesul termooxidativ, cît şi în cel fotooxidativ al poliolefinelor, S c o t t [27] a evidenţiat efectul oxidării din timpul prelucrării polimerilor asupra fotodegradării polietilenei expuse la radiaţii UV, efectul fiind mult mai pronunţat în cazul polietilenei de înaltă densitate. Efectul radiaţiilor UV în fotooxidarea polimerilor este similar cu cel al ionilor metalici în

oxidarea termică, şi anume cel de catalizator al descompunerii hidroperoxizilor.

Şi fotoliza rapidă a filmelor şi fibrelor de polipropilenă (PP) sub influenţa radiaţiilor UV a fost atribuită grupelor cromofore formate în timpul procesului de polimerizare şi prelucrare a polimerului [28—30].

În condiţiile extruderii, la 250—300°C şi în prezenţa oxigenului atmosferic, se formează probabil hidroperoxizi instabili, care se descompun în radicali alcoxi şi policetone (de tip A şi B). Aceste policetone se fotolizează conform reacţiilor Norrish I şi II:



Urme din aceste policetone au fost identificate în polipropilenele industriale, cantităţile fiind mai mari în polimerii oxidaţi termic. Totuşi, concentraţia acestor policetone este la un nivel aşa de scăzut, încît devin neimportante în procesul de fotoiniţiere, în comparaţie cu grupele hidroperoxidice [31, 32].

S-a ajuns la concluzia că, după importanţă, în iniţierea reacţiei fotooxidative a polipropilenei, speciile pot fi ordonate astfel [13, 31—32]:

$$-OOH \simeq Ti > HPNA > (PP \ldots O_2)$$

în care HPNA sînt hidrocarburi polinucleare aromatice, ca naftalină, antracen — compuşi absorbiţi din atmosfera poluată, iar $(PP \ldots O_2)$ este complexul cu transfer de sarcină.

O asemenea ordonare a speciilor fotoiniţiatoare a fost propusă şi pentru polietilena de joasă densitate [32]:

$$-OOH > \rangle C=O > \rangle C=C\langle \cdots O_2$$

Complecşii cu transfer de sarcină formaţi între oxigen şi substratul polimerilor şi confirmaţi de absorbţia UV pot să devină surse posibile de fotoiniţiere în polipropilenă [33, 34].

Totuşi, absorbţia UV a complexului cu transfer de sarcină este aşa de mică, încît este puţin probabil că formarea radicalilor din complexul excitat să aibă o contribuţie importantă în fotoiniţierea degradării poliolefinelor [8].

1. *Rolul oxigenului singlet în mecanismul fotooxidării poliolefinelor*

Ozonul şi oxigenul singlet ($^1O_2$) sînt forme deosebit de reactive ale oxigenului. Primul, prezent în concentraţie mică în atmosferă, se adiţionează foarte rapid la dubla legătură, formînd ozonide nestabile, care conduc la o creştere a concentraţiei radicalilor liberi în fotoliză [8, 14].

Oxigenul singlet reacţionează chiar mai rapid cu dublele legături, formînd hidroperoxizi. Rolul oxigenului singlet în mecanismul fotodegradării polimerilor a fost tratat pe larg de mai mulţi cercetători [35—46].

Oxigenul singlet se formează în timpul procesului de fotoiradiere a polimerilor prin transferul de energie de la grupele carbonil excitate în starea de singlet sau triplet la oxigenul molecular [10, 47—50]:

$$^1\left(\rangle C=O\right)^* + {}^3O_2 \longrightarrow \rangle C=O + {}^1O_2$$

$$^3\left(\rangle C=O\right)^* + {}^3O_2 \longrightarrow \rangle C=O + {}^1O_2$$

Trozzolo şi Winslow [38] au propus pentru fotooxidarea poliolefinelor un mecanism ce implică participarea oxigenului singlet şi care s-ar desfăşura în următoarele etape:

a) trecerea grupelor carbonil din polietilenă în stări excitate singlet şi triplet prin iradiere;

b) ruperea legăturilor carbon—carbon după reacţia Norrish II;

c) formarea oxigenului singlet prin transferul de energie a grupelor carbonil excitate la oxigenul molecular;

d) reacţia oxigenului singlet cu grupele vinil rezultate din reacţia Norrish II, cu formarea hidroperoxizilor:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2 \sim + {}^1O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HOO-CH_2-CH=CH-CH_2 \sim$$

e) descompunerea hidroperoxizilor sub influenţa radiaţiilor UV în radicali liberi, urmată de disproporţionarea macroradicalilor ce cauzează degradarea lanţului de polimer.

Acest mecanism a fost susţinut pe baza rezultatelor obţinute în fotoliza polietilenei care este un proces uşor autocatalitic cu lungimea lanţului cinetic scurt, în care treapta determinantă de viteză este difuziunea oxigenului.

R a b e c k şi R a n b y [36] au arătat că oxigenul singlet poate da naştere şi la alte reacţii, cum ar fi formarea hidroperoxizilor prin reacţia cu polimerul:

$$PH + {}^1O_2 \rightarrow POOH$$

Constanta de viteză pentru această reacţie depinde de energia de activare, reacţia avînd loc rapid numai dacă aceasta este mică. De obicei, oxigenul singlet atacă hidrogenul de la carbonul terţiar.

S-a arătat că oxigenul singlet reacţionează cu hidrocarburile saturate [40], atacînd şi grupele metilen cu formare de hidroperoxizi, cu toate că unii autori contestă această reacţie [37].

Oxigenul singlet a fost implicat cu un rol important şi în degradarea fotooxidativă a cauciucurilor [42—43, 45—46], a fibrelor [51] şi a celulozei [37].

Cu toate acestea, formarea şi participarea oxigenului singlet în reacţiile fotooxidative ale polimerilor nu sînt pe deplin demonstrate [52], importanţa lui fiind încă neglijabilă.

În ultimul timp s-a arătat că atacul $^1O_2$ asupra nesaturărilor din polimeri este probabil mai important în procesul de fotoiniţiere, în comparaţie cu fotoscindarea hidroperoxizilor existenţi ca impurităţi în poliolefinele industriale [53].

II. Mecanismul fotostabilizării poliolefinelor

Fotostabilizarea poliolefinelor implică întîrzierea sau eliminarea proceselor fotochimice ce au loc în polimeri. O schemă sugestivă şi completă pentru procesul de fotooxidare şi fotostabilizare a fost dată recent de C a r l s s o n şi colaboratorii [13].

Din această schemă se pot identifica punctele la care procesul de degradare poate fi întrerupt.

Se cunosc astăzi patru posibilităţi de protecţie împotriva fotooxidării poliolefinelor:

1) ecranarea absorbţiei sau reducerea absorbţiei radiaţiilor UV de către polimer prin folosirea de pigmenţi sau absorberi UV;

2) reducerea vitezei de iniţiere prin dezactivarea stărilor excitate singlet sau triplet ale grupelor cromofore (C), utilizînd dezactivatori („Quenchers");

3) descompunerea hidroperoxizilor în compuşi mai stabili, fără generare de radicali liberi activi, înainte de a avea loc procesul fotolitic. Aceasta este o nouă reducere a vitezei de iniţiere, fiind considerată treapta determinantă în fotooxidarea poliolefinelor;

4) eliminarea (captarea) radicalilor liberi activi, imediat după formare.

1. *Ecranarea UV*

Prevenirea absorbţiei luminii de către polimer (ecranarea) se poate realiza prin reflecţia sau absorbţia radiaţiilor UV de către pigmenţi sau absorberi UV specifici.

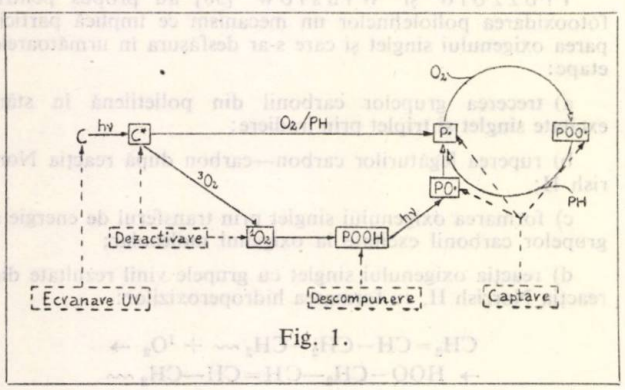


Fig. 1.

a. *Pigmenţii*

Sînt substanţe opace la acţiunea radiaţiilor UV, acţionînd prin reflectarea luminii, limitînd astfel penetraţia în polimer.

Efectul lor este strîns legat atît de o bună dispersare în polimer, cît şi de natura chimică a pigmentului.

Bioxidul de titan şi negrul de fum au dat cele mai bune rezultate în fotostabilizarea poliolefinelor.

De asemenea, oxizii de fier, oxidul de crom (verde), cît şi oxidul de zinc au proprietăţi bune de stabilizare a poliolefinelor [10].

Ecranarea excelentă a poliolefinelor cu negru de fum derivă din capacitatea acestuia de a funcţiona ca filtru intern pentru radiaţiile UV, eliminarea radicalilor liberi şi pentru stingerea stărilor excitate [54, 55].

Pe lîngă prevenirea degradării fotooxidative pentru mulţi polimeri, negrul de fum acţionează şi ca antioxidant termic.

Proprietăţile negrului de fum depind de natura şi structura oxigenată a suprafeţei lui. Reacţiile grupelor polare (chinone, lactone, fenoli etc) de pe suprafaţa negrului de fum cu radicalii liberi şi antioxidanţii sînt factori importanţi în procesul de oxidare şi fotooxidare [54, 56].

Cu toată comportarea lui excelentă în fotooxidarea poliolefinelor, utilizarea negrului de fum este limitată datorită culorii negre pe care o conferă produselor.

b. *Absorberii UV*

Această clasă de substanţe face parte din generaţia I de stabilizatori UV, avînd funcţiunea de a absorbi radiaţiile periculoase UV (peste 290 nm) şi de a proteja astfel polimerul împotriva fotosensibilizării grupelor cromofore.

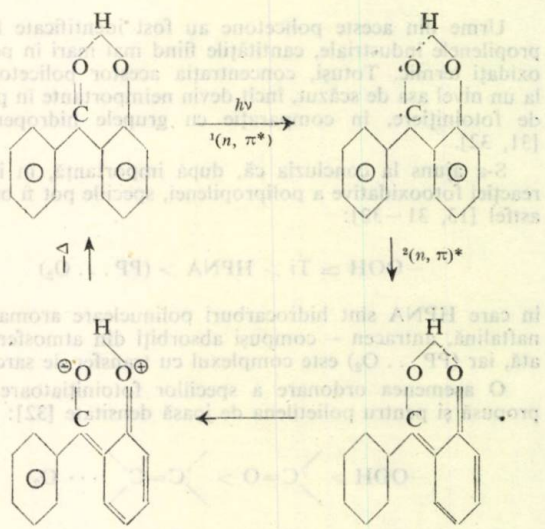
Absorberii UV transformă energia luminoasă într-o energie termică practic inofensivă:

$$AUV \xrightarrow{\text{lumină}} AUV^* \xrightarrow{-\text{căldură}} AUV$$

Eficienţa absorberilor este funcţie de absorbţia specifică, de concentraţia absorberului şi de grosimea epruvetei. Ei au un efect bun în produse cu secţiuni groase.

Cei mai mulţi stabilizatori UV sînt substanţe organice care conţin o legătură intramoleculară de hidrogen legată de grupa fenolică (2-hidroxibenzofenone, 2′-hidroxi-2-fenilbenzotriazoli, s-triazine etc.) sau substanţe care se pot rearanja la acest tip de structură ca salicilaţii: fenil-4′-hidroxibenzoaţi, rezorcinol benzoat etc.

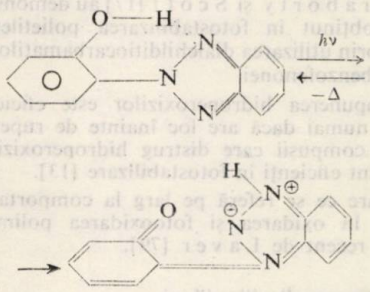
Efectul de stabilizare a acestei grupe —OH a fost sugerat ca rezultat al unui tautomerism „ceto-enol" [57, 58]:



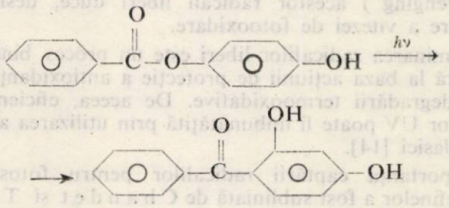
Mai recent însă Klöpffer [59] a sugerat o serie de trepte ce implică formarea chinonei cu transfer de proton.

Dintre hidroxibenzofenonele cele mai utilizate pentru poliolefine, în special pentru polietilena destinată ca folie pentru agricultură, sînt 2-hidroxi-4(octiloxi)-benzofenonă şi 2-hidroxi-4(dodeciloxi)-benzofenonă.

Mecanismul fotostabilizării cu hidroxifenilbenzotriazoli este, de asemenea, considerat a fi un tautomerism rapid al stărilor excitate [60, 61]:



Efectul fotostabilizator al salicilaților a fost atribuit rearanjării de tip Fries, care conduce la derivați ai dihidroxibenzofenonelor [62—65]:



Heller și Blattmann [6] au prezentat rearanjarea esterilor acidului 4-hidroxi-3, 5-di-*terț*-butilbenzoic la *o*-hidroxibenzofenone. Acești esteri s-au dovedit a fi fotostabilizatori eficienți pentru poliolefine.

Absorbția radiațiilor UV este numai un aspect al mecanismului de fotostabilizare al absorberilor UV. Pe parcursul dezvoltării acestora s-a încercat să se găsească și alte explicații pentru mecanismul de fotostabilizare.

Dezactivarea stărilor excitate ale grupelor cromofore din polimer, precum și captarea radicalilor liberi explică unele rezultate experimentale în folosirea hidroxibenzofenonelor și hidroxifenilbenzotriazolilor [66—70].

Chakraborty și Scott [71] afirmă că acțiunea de protecție a hidroxibenzofenonelor în polietilenă implică atît absorbția radiațiilor UV, cît și eliminarea radicalilor liberi.

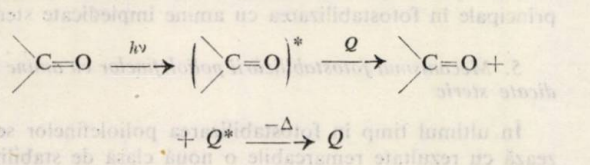
Cu toate acestea, dezactivarea stărilor excitate, cît și activitatea de antioxidant a absorberilor UV constituie numai efecte secundare ale acestora.

2. *Dezactivatori*

Acțiunea de protecție a dezactivatorilor („Quencheri"), socotiți stabilizatori din generația a doua, se bazează pe dezactivarea stărilor excitate (singlet sau triplet) ale grupelor cromofore capabile de fotoinițiere.

Speciile care trebuie să fie dezactivate au fost discutate anterior: compuși carbonilici, compuși aromatici polinucleari, precum și oxigenul singlet.

Mecanismul procesului este cunoscut ca un transfer de energie și se poate prezenta schematic astfel:

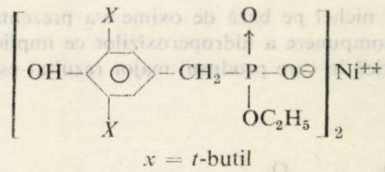
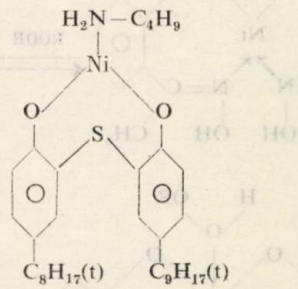
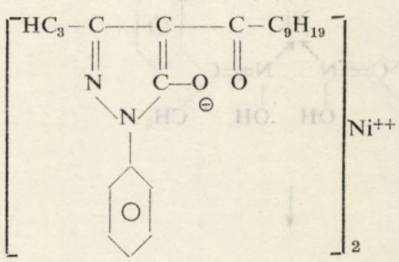


Combinațiile acestei clase de substanțe (Q) au proprietatea de a prelua energia grupelor cromofore excitate sub influența radiațiilor UV și de a o devia sub formă de căldură, înainte de ruperea lanțului de polimer.

Compușii organici cei mai utilizați ca dezactivatori pentru poliolefine sînt complecșii organici de nichel.

În tabelul 1 sînt prezentați dezactivatorii care au dat rezultatele cele mai bune, în special în fotostabilizarea polietilenei de joasă densitate, utilizată în agricultură.

Tabelul 1

Structura	Punct de topire, °C	Denumirea comercială
 x = *t*-butil	180—200	Irgastab 2002
	260—275	Cyasorb UV 1084
	140—160	Sanduvor NPU

Este de remarcat că nu s-a găsit încă o corelație între capacitatea de stingere a stărilor excitate și eficiența stabilizării polimerului [72—74]. Acetilacetonatul feric este un dezactivator eficient al stărilor triplet ale grupei carbonil [75], dar în același timp este și un fotoactivator în fotodegradarea poliolefinelor [76].

S-a demonstrat că cei mai mulți quencheri pot acționa și prin descompunerea hidroperoxizilor sau captarea radicalilor.

Poziția dominantă a hidroperoxizilor în fotooxidarea poliolefinelor ar sugera ideea dezactivării acestor grupe excitate, dar datorită descompunerii instantanee a acestor legături peroxidice sub influența radiațiilor UV acest efect nu este posibil. Această comportare a fost confirmată experimental pentru hidroperoxizii din polipropilenă [77].

3. *Descompunerea hidroperoxizilor*

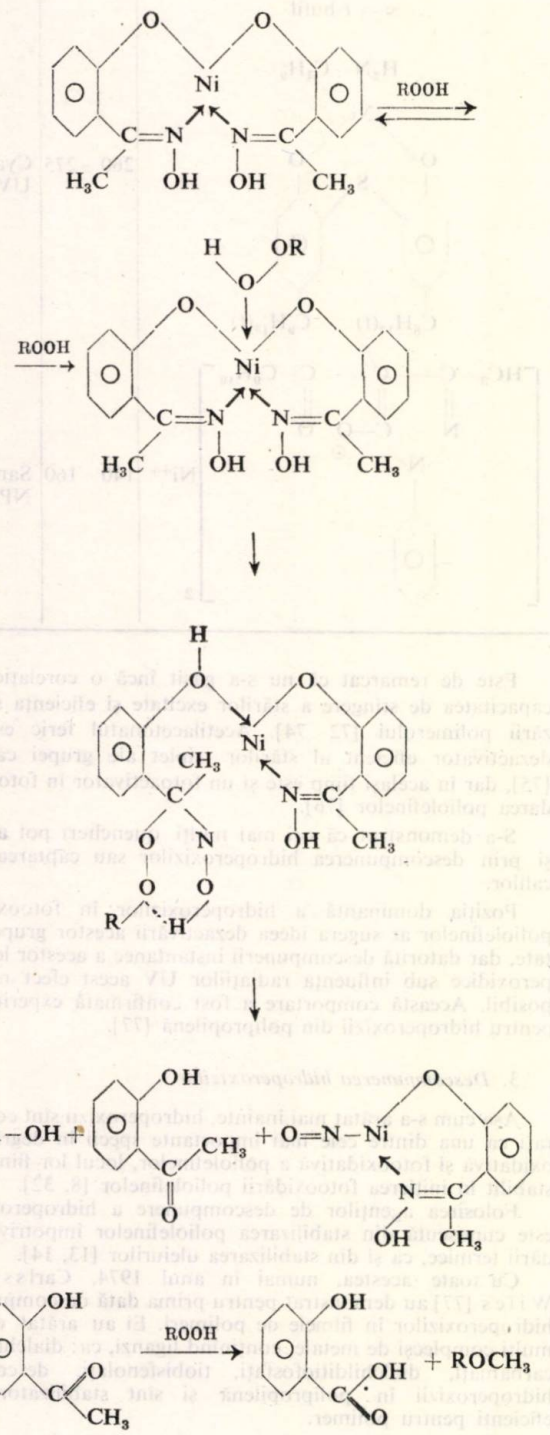
Așa cum s-a arătat mai înainte, hidroperoxizii sînt considerați ca una dintre cele mai importante specii în degradarea oxidativă și fotooxidativă a poliolefinelor, locul lor fiind bine stabilit în inițierea fotooxidării poliolefinelor [8, 32].

Folosirea agenților de descompunere a hidroperoxizilor este cunoscută din stabilizarea poliolefinelor împotriva oxidării termice, ca și din stabilizarea uleiurilor [13, 14].

Cu toate acestea, numai în anul 1974, Carlsson și Wiles [77] au demonstrat pentru prima dată descompunerea hidroperoxizilor în filmele de polimeri. Ei au arătat că mai mulți complecși de metale, conținînd liganzi, ca: dialchilditiocarbamați, dialchilditiofosfați, tiobisfenolați, descompun hidroperoxizii în polipropilenă și sînt stabilizatori UV eficienți pentru polimer.

Renaweera şi Scott [78] au dovedit descompunerea hidroperoxizilor în polietilena de joasă densitate în prezenţa carbamaţilor metalelor de tranziţie, susţinînd că dibutilditiocarbamatul de nichel acţionează atît pe linia descompunerii hidroperoxizilor, cît şi ca filtru pentru radicali. În reacţia desfăşurată la întuneric s-a arătat că acest chelat de nichel este mai degrabă un măturător de radicali, decît un distrugător de hidroperoxizi, ultimul proces fiind mai mult stoichiometric decît catalitic. În sistemele iradiate rolul chelaţilor de nichel se inversează, devenind mai eficienţi în descompunerea hidroperoxizilor.

Pentru chelaţii de nichel pe bază de oxime s-a prezentat un mecanism de descompunere a hidroperoxizilor ce implică o reacţie stoichiometrică în care produsul major rezultat este alcoolul:



Acest mecanism a fost susţinut de analiza produselor de descompunere a chelatului, găsite în reacţie: 2-hidroxiacetofenonă, nitratul de nichel al 2-hidroxiacetofenonoximei şi acid salicilic.

Chakraborty şi Scott [17] au demonstrat şi efectul sinergetic obţinut în fotostabilizarea polietilenei de joasă densitate, prin utilizarea dialchilditiocarbamaţilor şi 2-hidroxi-4(octiloxi)-benzofenonei.

Descompunerea hidroperoxizilor este eficientă în fotostabilizare numai dacă are loc înainte de ruperea fotolitică. Numai compuşii care distrug hidroperoxizii în timp de 4—5 zile sînt eficienţi în fotostabilizare [13].

O lucrare ce se referă pe larg la comportarea chelaţilor de metale în oxidarea şi fotooxidarea polimerilor a fost prezentată recent de Laver [79].

4. *Captarea radicalilor liberi*

În degradarea fotooxidativă a poliolefinelor, conform schemei mecanismului de reacţie, terminarea reacţiei în lanţ are loc prin interacţiunea a doi radicali de propagare care, în prezenţa oxigenului, sînt de obicei radicali peroxi. Captarea („Scavenging") acestor radicali liberi duce, desigur, la o reducere a vitezei de fotooxidare.

Eliminarea radicalilor liberi este un proces binecunoscut, care stă la baza acţiunii de protecţie a antioxidanţilor împotriva degradării termooxidative. De aceea, eficienţa stabilizatorilor UV poate fi îmbunătăţită prin utilizarea antioxidanţilor clasici [14].

Importanţa captării radicalilor pentru fotostabilizarea poliolefinelor a fost subliniată de Chaudet şi Tamblyn [80], încă din 1964.

Captarea radicalilor peroxi în poliolefinele oxidate a fost demonstrată prin spectroscopia RES, în condiţiile iniţierii termice [81].

Există dovezi în literatură [77—78, 82] că anumiţi stabilizatori UV, cum sînt chelaţii ditiofosfaţilor, dialchilditiocarbamaţilor, stilbenditiolaţilor etc., pot capta radicali peroxi şi, probabil, alcoxi.

Şi în cazul „Quencherului" de nichel ca bis-(etil-3,5-di-*terţ*-butil-4-hidroxibenzil)-fosfonatul de nichel (Irgastab 2002) s-a apreciat că o contribuţie majoră în stabilizarea UV poate fi aşteptată de la captarea radicalilor liberi de către acesta, iar capacitatea lui de dezactivare a stărilor excitate ale carbonilului şi oxigenului singlet este, probabil, secundară în protecţia UV.

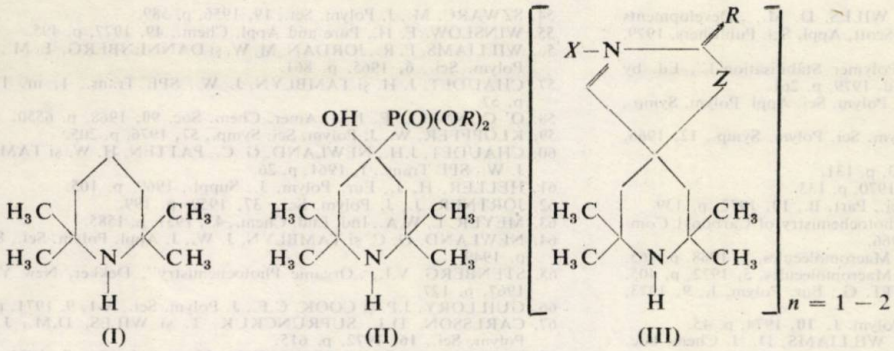
Un caz mai complex este comportarea chelatului de nichel al [2,2'-tiobis-(4-*terţ*-octilfenolat)]-*n*-butilaminei (Cyasorb UV 1084), care este cunoscut că are toate funcţiile: absoarbe radiaţia UV, dezactivează stările excitate, descompune hidroperoxizii şi captează radicalii liberi. Aceste posibilităţi de acţionare au condus la interpretări diferite ale eficienţei în fotostabilizare. Astfel, Gugumus [14] susţine că principala acţiune a acestui chelat de nichel este captarea radicalilor peroxi cu viaţă lungă. Din cercetările privind fotoliza hidroperoxizilor polipropilenei, Carlsson şi Wiles [77] au tras concluzia că şi radicalii cu viaţă scurtă, cum sînt radicalii alcoxi şi hidroxi, pot fi blocaţi de diferiţi stabilizatori, ca, de exemplu, chelaţii de nichel, benzoaţi şi hidroxibenzofenone.

Radicalii nitrozil împiedicaţi steric au fost găsiţi a fi activi în măturarea radicalilor liberi alchil dar nu reacţionează cu radicalii peroxi şi alcoxi [83]. Ei sînt consideraţi ca specii principale în fotostabilizarea cu amine împiedicate steric.

5. *Mecanismul fotostabilizării poliolefinelor cu amine împiedicate steric*

În ultimul timp în fotostabilizarea poliolefinelor se utilizează cu rezultate remarcabile o nouă clasă de stabilizatori, de tipul aminelor împiedicate steric (hindered amine light stabiliser — HALS).

Fotostabilizatorii de acest tip sînt în general derivaţi ai piperidinei ca 2,2,6,6-tetrametilpiperidină (I), 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-fosfonopiperidină (II) sau spiro-piperidină (III).



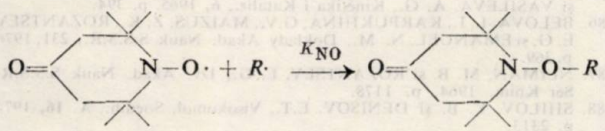
(I) (II) (III)

Rezultatele practice deosebite obținute în fotostabilizarea poliolefinelor (stabilizare de două pînă la patru ori mai bună în comparație cu ceilalți fotostabilizatori) au stimulat investigațiile privind mecanismul de acțiune a compușilor de tip HALS.

Întrucît aminele împiedicate steric nu absorb radiațiile UV peste 290 nm, nu sînt nici dezactivatori ai stărilor excitate singlet și triplet ale compușilor carbonilici [74, 84] și nici nu descompun grupele peroxidice din polipropilena oxidată [13], s-a încercat să se găsească altă explicație pentru comportarea remarcabilă în fotostabilizare.

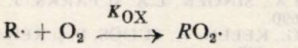
Din cercetările efectuate pînă în prezent s-a ajuns la concluzia că, în procesul de fotooxidare, aminele împiedicate steric sînt oxidate prin reacția cu hidroperoxizi sau oxigenul singlet, dînd radicali nitrozil, care pot fi activi în fotostabilizare [82, 84].

Radicalul nitrozil este binecunoscut ca măturător de radicali alchilici și macroalchilici, conform reacției:



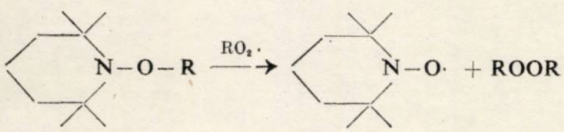
dar nu pentru radicalii peroxi [85—87].

Această reacție este concurentă cu reacția:



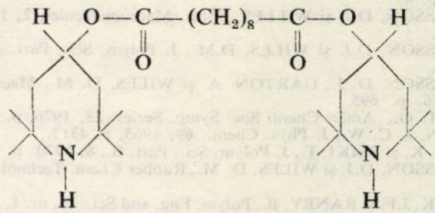
iar eficiența stabilizării este controlată de raportul constantelor de viteză a celor două reacții.

Fotostabilizarea înaltă în prezența unei cantități relativ mici de radicali nitrozil formați este explicată prin regenerarea acestora în prezența radicalilor peroxi după reacția [88]:

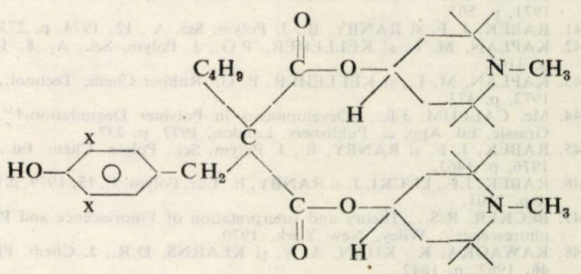


Carlsson și colaboratorii [89, 90], într-un studiu privind comportarea 4-ceto-2,2,6,6-tetrametilpiperidinei, a evidențiat generarea radicalilor nitrozil (>NO·), predominant găsiți ca specii grefate în interiorul polipropilenei <((NO—PP)). Amîndouă speciile acționează ca măturători de radicali; (>NO·) este capabil de a capta macroradicalii alchilici, iar speciile (>NO—PP) sînt capabile de a capta radicalii peroxi. De notat este și faptul că radicalii nitrozil sînt dezactivatori eficienți ai stărilor excitate singlet și triplet [91, 92].

Gugumus [14] a sugerat pentru această clasă de stabilizatori un mecanism de reacție ce implică formarea unui complex cu transfer de sarcină între stabilizatorul HALS și radicalii macroperoxi. Pe baza lui s-a explicat dependența eficienței stabilizării de concentrația stabilizatorului și independența de natura N-substituentului în fotostabilizarea polipropilenei cu bis-tetrametilpiperidin-sebacat (Tinuvin 770):



Prin grefarea unei structuri fenolice pe compușii HALS se pot obține derivați cu activitate mutlifuncțională. Astfel, compuși de tipul:



(Tinuvin 144)

au dat rezultate bune în fotostabilizarea polipropilenei și polietilenei de înaltă densitate, acționînd în același timp și ca antioxidanți în procesul termooxidativ [14].

Comportarea superioară a compușilor HALS în fotostabilizarea poliolefinelor comparativ cu ceilalți stabilizatori UV a fost prezentată și de alți autori [93]. Cu toate acestea, sînt încă probleme nelămurite ce necesită noi investigații pentru elucidarea completă a mecanismului de fotostabilizare al acestei clase de compuși.

De asemenea, se impun noi cercetări și pentru celelalte clase de stabilizatori UV, pentru stabilirea cît mai clară a speciilor active în procesul de fotooxidare și fotostabilizare și lămurirea unor aspecte care în prezent apar contradictorii sau sînt prezentate numai la nivel semicantitativ.

Bibliografie

1. BOLLAND, J. L. și GEE, G., Trans. Faraday Soc., **42**, 1946, p. 236; **42**, 1946, p. 244.
2. CICCHETI, O., Adv. Polymer Sci., **7**, 1970, p. 70.
3. AMERIK, Y. și GUILLET, J. E., Macromolecules, **4**, nr. 4, 1971, p.375.
4. GOLEMBA, F. J. și GUILLET, J. E., Macromolecules, **5**, nr. 1, 1972, p. 63; **5**, nr. 2, 1972, p. 272.
5. GUILLET, J. E., Chemie Industrie, Genie Chimique, **106**, nr. 14, 1973, p. 977.
6. HELLER, H. J. și BLATTMANN, H. R., Pure Appl. Chem., **30**, 1972, p. 145.
7. ALLEN, N. S. și Mc KELLER J. F., Chem. Soc. Rev., **4**, 1975, p. 533.
8. CARLSSON, D. J. și WILES, D. M., J. Macromol. Sci., **C-14**, 1979, p. 65.
9. SCOOT, G., „Ultraviolet light induced reactions in polymers", Ed. Am. Chem. Soc. Washington D. C., 1979, p. 340.
10. RANBY, B. și RABEK, J. F., „Photodegradation, Photooxidation and Photostabilisation of polymers", Ed. John Wiley, New York, 1975, p. 1—80, 120—140.
11. LIND, H., Kunststoffe-Plastics, **24**, 1977, p. 2.
12. LEU, W., GUGUMUS, F., LINHART, H., WIEBER, A., Plaste und Kautschuk, **24**, 1977, p. 408.

13. CARLSSON, D. J., GARTON, A. şi WILES, D. M., „Developments in Polymer Stabilisation-1", Ed. by G. Scott, Appl. Sci. Publishers, 1979, p. 219.
14. GUGUMUS, F., „Developments in Polymer Stabilisation-1", Ed. by G. Scott, Appl. Sci. Publishers, England, 1979, p. 261.
15. RANBY, B. şi RABEK, J. F., J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 35, 1979, p. 243.
16. RANBY, B. şi YOSHIDA, A., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **12**, 1966, p. 263.
17. TSUJI, K., Adv. Polymer Sci., **12**, 1973, p. 131.
18. TSUJI, K., şi SEIKI, Z., Polym. J., **1**, 1970, p. 133.
19. TSUJI, K. şi SEIKI, T., J. Polymer Sci., Part. B., **10**, 1972, p. 139.
20. PITTS, J. N. Jr. şi WAN, J. K. S., „Photochemistry of Carbonyl Compounds", Interscience, New York, 1966.
21. HARTLEY, G. H. şi GUILLET, J.E., Macromolecules, **1**, 1968, p. 165.
22. PLOOARD, P. I. şi GUILLET, J. E., Macromolecules, **5**, 1972, p. 405.
23. MELLOR, D.C., MOIR, A.B. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J., **9**, 1973, p. 219.
24. HUTSON, G.V. şi SCOTT, G. Eur. Polym. J. **10**, 1974, p. 45.
25. HOLDSWORTH, J.D., SCOTT, G. şi WILLIAMS, D., J. Chem. Soc. 1964, p. 4692.
26. AMIN, M.V., SCOTT, G. şi TILLEKERATNE, L.M.K., Eur. Polym. J., 11, 1975; p. 85.
27. SCOTT, G., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **57**, 1976, p. 357.
28. CARLSSON, D. J., KATO, Y. şi WILES, D. M., Macromolecules, **1**, 1968, p. 459.
29. CARLSSON, D.J. şi WILLES, D.M., Macromolecules, **2**, 1969, p. 587, p. 597.
30. CARLSSON, D.J. şi WILES, D.M., J. Polym. Sci., Part. B., **8**, 1970, p. 419.
31. CARLSSON, D. J., GARTON, A. şi WILES, D. M., Macromolecules, **9**, 1976, p. 695.
32. SCOTT, G., Amer. Chem. Soc. Symp. Series, **25**, 1976, p. 340.
33. CHIEN, J. C. W., J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 4317.
34. TSUJI, K. şi SEIKI, T., J. Polym. Sci., Part. B., **8**, 1970, p. 817.
35. CARLSSON, D.J. şi WILES, D. M., Rubber Chem. Technol., **47**, 1974, p. 991.
36. RABEK, J.F. şi RANBY, B., Polym. Eng. and Sci., **15**, nr. 1, 1975, p. 40.
37. CARLSSON, D. J. SUPRUNCHUK, T. şi WILLES, D. M., J. Polym. Sci., Part. B, **14**, 1976, p. 493.
38. TROZZOLO, A.M. şi WINSLOW, F.H., Macromolecules, **1**, nr. 1, 1968, p. 98
39. RABEK, J. F., Polymery, **16**, 1971, p. 257.
40. KAPLAN, M. L. şi KELLEHER, P. G., J. Polym. Sci., Part. B., 11, 1971, p. 563.
41. RABEK, J. F. şi RANBY, B., J. Polym. Sci, A , **12**, 1974, p. 273.
42. KAPLAN, M. L. şi KELLEHER, P.G., J. Polym. Sci., A_1, **8**, 1970, p. 3163.
43. KAPLAN, M. L., şi KELLEHER, P. G., Rubber Chem, Technol., **45**, 1972, p. 423.
44. Mc. CALLUM, J.R., „Developments in Polymer Degradation-1", N. Grassie, Ed. App. ci. Publishers, London, 1977, p. 237.
45. RABEK, J. F. şi RANBY, B., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **14**, 1976, p. 1463.
46. RABEK, J.F., LUCKI, J. şi RANBY, B., Eur. Polym. J., **15**, 1979, p.1089 şi p. 1101.
47. BECKER, R.S., „Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence", Wiley, New York, 1970.
48. KAWAOKA, K., KHAN, A. V. şi KEARNS, D.R., J. Chem. Phys., **46**, 1967, p. 1842.
49. WASSERMAN, E., KUCK, V. J., DELEVAN, W. M. şi YAGER, W. A., J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1968, p. 4160.
50. ADAMS, D. R. şi WILKINSON, F., Trans. Faraday Soc., **68**, 1972, p. 586.
51. GRIFFITHS, J. şi HAWKINS, C., J. Soc. Dyers Colour, **89**, 1973, p. 173.
52. GEUSKENS, G. şi DAVID, C., Pure Appl. Chem. **51**, 1979, p. 233.
53. IVANOV, V. B. şi SHLYAPINTOKH, V. Y., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **16**, 1978, p. 899.
54. SZWARC, M., J. Polym. Sci., **19**, 1956, p. 589.
55. WINSLOW, F. H., Pure and Appl. Chem., **49**, 1977, p. 495.
56. WILLIAMS, F. R., JORDAN, M. W. şi DANNENBERG, E. M., J Appl. Polym. Sci., **6**, 1965, p. 861.
57. CHAUDET, J. H. şi TAMBLYN, J. W., SPE Trans., **1**, nr. 1, 1961, p. 57.
58. O' CONNELL, E. J., J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1968, p. 6550.
59. KLÖPFFER, W., J. Polym. Sci. Symp., **57**, 1976, p. 205.
60. CHAUDET, J.H., NEWLAND, G. C., PATTEN, H. W. şi TAMBLYN, J. W., SPE Trans., **1**, 1961, p. 26.
61. HELLER, H. J., Eur. Polym. J., Suppl., 1969, p. 105.
62. JORTNER, J., J. Polym. Sci., **37**, 1959, p. 199.
63. MEYER, L. W.A., Ind. End. Chem., **43**, 1951, p. 1585.
64. NEWLAND, G. C. şi TAMBLYN, J. W., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1964, p. 1949.
65. STENBERG, V.I., „Organic Photochemistry", Dekker, New York, 1, 1967, p. 127.
66. GUILLORY, J.P. şi COOK, C.F., J. Polym. Sci., **A-1**, 9, 1971, p. 1529.
67. CARLSSON, D.J., SUPRUNCKUK, T. şi WILES, D.M., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1972. p. 615.
68. ZANNUCCI, J.S. şi LAPPIN, G.R., Macromolecules, **7**, 1974, p. 393.
69. VINK, P., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **40**, 1973, p. 169.
70. VINK, P. şi VAN VEEN, TH. J., Eur. Polym. J., **14**, 1978, p.533.
71. CHAKRABORTY, K. B. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J., **13**, 1977, p.1007.
72. CARLSSON, D.J., SUPRUNCHUK, T. şi WILES, D.M., Can. J. Chem. **52**, 1974, p. 3728.
73. BRECK, A.K., TAYLOR, C. L., RUSSEL, K. E. şi WAN, J. K. S., J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed. **12**, 1974, p. 1505.
74. ALLEN, N. S., HOMER, J., şi Mc KELLAR, J. F., Makromol. Chem., **179**, 1978, p. 1575.
75. HAMMOND, G. S. şi FOSS, R. P., J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 3739.
76. AMIN, M. V. şi SCOTT, G., Eur Polym. J., **10**, 1974, p. 1019
77. CARLSSON, D. J. şi WILES, D.M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **12**, 1974, p. 2 217.
78. RANAWEERA, R.P. R. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J., **12**, 1976, p. 591, şi p. 825.
79. LAVER, H. S., „Developments in Polymer Stabilisation-1", Ed. by. Scott G., Appl. Sci. Publishers, England, 1979, p. 167.
80. CHAUDET, J. H. şi TAMBLYN, J. W., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1964, p. 1949.
81. DECKER, C. şi MAYO, F. R., J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., **11**, 1973, p. 2847.
82. CARLSSON, D. J., GRATTAN, D. W., SUPRUNCHUK, T., şi WILES, D. M, J. Appl. Polym. Sci., **22**, 1978, p. 2217.
83. HOWARD, J.A., Adv. Free-Radical Chem., **4**, 1972, p. 49.
84. IVANOV, V. B., SHLYAPINTOH, V. I., KHVOSTACH, O. M., SHAPIRO, A. B. şi ROZANTSEV, E. G., J. Photochem., **4**, 1975, p. 313.
85. KHLOPLYANKINA, M. S., BUCHACHENKO, A. L., NEIMAN, M.B. şi VASILEVA, A. G., Kinetika i Kataliz., **6**, 1965, p. 394.
86. BELOVA, L. I., KARPUKHINA, G.V., MAIZUS, Z. K., ROZANTSEV, E. G. şi EMANUEL, N. M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 231, 1976. p. 369.
87. NEIMAN, M. B. şi ROZANTSEV, E. G., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser Khim. 1964, p. 1178.
88. SHILOV, Y. B. şi DENISOV, E.T., Visokomol, Soedin., **A. 16**, 1974, p. 2313.
89. CARLSON, D. J., GRATTAN, D. W. şi WILES, D. M., Polymer Deg. and Stability, **1**, 1979, p. 69.
90. GRATTAN, D. W., REDDOCH, A. H., CARLSSON, D.J. şi WILES, D. M., J. Polym. Sci Polym. Lett. Ed., **16**, 1978, p. 143.
91. FELDER, B. şi SCHUMACHER , R., Macromol. Chem., **31**, 1973, p.35.
92. GREEN, J.A., SINGER, L.A. şi PARKS, J. H., J. Chem. Phys., **58**, 1973, p. 2690.
93. BALINT, G., KELEN, T., TÜDÖS, F. şi REHAK, A., Polymer Bulletin, **1**, 1979, p. 647.

Intrat în redacţie: 18. VI. 1981

recenzie

V. V. COŞOFREŢ: Membrane Electrodes in Drug-Substances Analysis. **Electrozii cu membrană în analiza substanţelor medicamentoase.** Ed. Pergamon Press Ltd., Anglia, 1981, 276 pag.

Cartea autorului român a apărut în cadrul acestei edituri de mare prestigiu. Lucrarea, împărţită în trei părţi, cuprinde date generale referitoare la subiect (consideraţii teoretice, caracteristici de bază a electrozilor cu membrană, construcţia şi parametrii fundamentali ai electrozilor tipici cu membrană), metode analitice generale pentru analiza şi controlul medicamentelor, utilizînd electrozi cu membrană ion-selectivi (halogeni, sulf şi fosfor) şi aplicaţii ale acestui tip de electrozi în controlul analitic al medicamentelor: inhibitori şi stimulanţi ai sistemului nervos central, medicamente cu acţiuni diverse, medicamente cu acţiune locală, antiseptice şi dezinfectante, chimioterapice, diuretice, agenţi hipoglicemianţi, substanţe hematinice, agenţi de complexare, hormoni, steroizi, vitamine, medicamente nutritive, diferiţi compuşi, fiind prevăzută cu anexe şi index.

Cartea, care este prima lucrare ce tratează despre aplicaţiile electrozilor cu membrană în controlul analitic al substanţelor medicamentoase — unul dintre cele mai noi domenii ale chimiei analitice — se adresează, în general, specialiştilor în chimia analitică şi, în special, celor ce efectuează controlul analitic al medicamentelor. De asemenea, lucrarea poate fi utilă şi cercetătorilor din domeniile: agricultură, biologie, medicină, (inclusiv medicina veterinară), cercetarea farmaceutică, farmacologie ca şi studenţilor de la facultăţile de chimie, medicină şi farmacie.

MARIA MARIN

CONSTANTIN BUDEANU
VALERIU ȘUNEL
CONSTANTIN CIUGUREANU
ELENA LOGHIN

Sinteze de substanțe anticanceroase

Sinteza și studiul toxicității unor di-(ß-cloretil)-amine cu suport de acid 2-formilaminobenzoic

C. Z. 615. 7

În scopul obținerii de noi substanțe cu acțiune anitumorală s-a preparat acidul 5-clorometilen-2-formilaminobenzoic și esterul etilic al acidului 5-clorometilen-2-formilaminobenzoic, care la rîndul lor, au fost cuplați cu di-(β-cloretil)-amina. S-a sintetizat astfel acidul 2-(formilamino)-5-di-(β-cloretil)-aminometilbenzoic și esterul etilic al acidului 2-(formilamino)-5-di-(β-cloretil)-aminometilbenzoic cu gruparea activă grefată prin intermediul unei grupări metilenice de nucleul aromatic al acidului 2-formilaminobenzoic. S-a efectuat un studiu al toxicității lor stabilindu-se DL_{50}.

In order to obtain new compounds with antitumor action, the 5-chloromethylen-2-fomylaminobenzoic acid and the ethyl ester of the 5-chloromethylen-2-formylaminobenzoic acid were prepared and coupled with the di-(β-chloroethyl)-amine. The 2-(formylamino)-5-(β-chloroethyl)-aminomethylbenzoic acid and the ethyl ester of 2-(formylamino)-5-di-(β-chloroethyl)-aminomethylbenzoic acid were thus synthesized with the active group grafted through a methylene group to the aromatic nucleus of the 2-formylaminobenzoic acid. A study was carried out on their toxicity and DL_{50} values were established.

С целью получить новые соединения с противоопухолевым действием синтезировались 5-хлорометилен-2-формиламинобензойная кислота и ее этиловый эфир. Эти два соединения были присоединены в свою очередь к ди-(β-хлорэтил)-амину, что привело к образованию 2-(формиламино)-5- ди-(β-хлорэтил)-аминометил бензойной кислоты и ее этилового эфира, имеющих активную группировку, привитую посредством метиленовой группировки на ароматическом ядре 2-формиламинобензойной кислоты. Изучена токсичность новых соединений определением показателя DL_{50}.

Problema obținerii unor noi substanțe cu acțiune antitumorală este destul de actuală, sinteza organică putînd furniza produse utilizabile clinic în anumite forme de cancer. Printre substanțele folosite în terapia antitumorală, un loc important îl ocupă și unii derivați cu efect alchilant, cum sînt azotiperitele. Pe de altă parte, toxicitatea și selectivitatea acestor substanțe depind în mare măsură de natura suportului respectiv. Cercetătorii au căutat să diminueze toxicitatea extrem de mare a azotiperitei și, în același timp, să-i mărească activitatea terapeutică prin înlocuirea atomului de hidrogen fie cu diverși radicali arilici, fie cu aminoacizi și peptide [1—13]. Este cunoscut faptul că acidul 4-aminobenzoic și derivații săi acilați, participînd la metabolismele organismelor animale, pot micșora toxicitatea unor produse medicamentoase și, în același timp, pot asigura vehicularea acestora la nivelul celular [14—16]. Acest fapt a justificat preocuparea de a sintetiza azotiperite a căror componentă activă să aibă ca suport restul alchilic al unor derivați de acid 2-formilaminobenzoic.

Prof. dr. doc. chim. CONSTANTIN BUDEANU, dr. chim, VALERIU SUNEL, dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU și chim. ELENA LOGHIN, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

Acidul 2-formilaminobenzoic (I)

A fost obținut din acid 2-aminobenzoic și acid formic 80%, conform indicațiilor lui Mayer și Bellman [17].

Esterul etilic al acidului 2-formilaminobenzoic (II)

A fost obținut prin acilarea esterului etilic al acidului 2-aminobenzoic cu acid formic 80%, la temperatura de 125—130°C [18].

Acidul 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (III)

Într-un balon de 500 ml cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent de reflux, agitator mecanic și un barbotor pentru acid clorhidric gazos, se introduc 0,1 moli acid 2-formilaminobenzoic, 200 ml acid clorhidric concentrat, 1,6 ml acid sulfuric concentrat ($d = 1,84$) și 0,3 moli acetal dimetilic al aldehidei formice. Conținutul balonului se încălzește pe baie de apă timp de 7 ore, la temperatura de 70—80°C, sub barbotare continuă de acid clorhidric gazos. În timpul încălzirii, amestecul de reacție se transformă într-o soluție omogenă, din care, prin adăugare de apă distilată,

se separă cantitativ acidul 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic. Produsul brut obținut se dizolvă la fierbere în alcool metilic, se decolorează cu cărbune și se filtrează la cald. Prin răcire, se separă cristale galbene, care, după filtrare și uscare, se topesc la 295—297°C. Randamentul = 70%.

Esterul etilic al acidului 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (IV)

S-a obținut în mod analog cu compusul (III), folosindu-se 0,1 moli ester etilic al acidului 2-formilaminobenzoic, 0,3 moli acetal dimetilic al aldehidei formice, 200 ml acid clorhidric concentrat și 1,5 ml acid sulfuric concentrat ($d = 1{,}84$). Amestecul s-a încălzit 8—10 ore, iar purificarea s-a efectuat prin recristalizare din alcool etilic. Produsul este de culoare galben-închis, se topește la 202—204°C și s-a obținut cu randament de 75%.

Acidul 2-(formilamino)-5-di-(β-cloretil)-aminometilbenzoic (V)

Într-un balon de 250 ml, prevăzut cu refrigerent de reflux, se introduc 0,05 moli acid 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic dizolvați în 20 ml dimetilformamidă, 0,1 moli di-(β-cloretil)-amină și 0,15 moli trietilamină. Conținutul balonului s-a încălzit pe baie de glicerină la temperatura de 55—60°C, timp de 5 ore. Excesul de dimetilformamidă s-a îndepărtat prin distilare la presiune redusă, iar clorhidratul de trietilmină care rezultă, prin spălări repetate cu apă distilată. Reziduul sub forma unei mase vîscoase s-a uscat 15 ore pe clorură de calciu anhidră, într-un exicator cu vid. Prin mai multe spălări cu eter etilic anhidru, produsul se transformă într-o pulbere de culoare galben-deschis. După uscare în etuvă cu vid timp de 7 ore, la temperatura de 80—100°C, produsul se topește la 217—218°C. Randamentul = 79,5%.

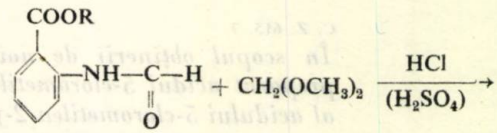
Esterul etilic al acidului 2-(formilamino)-5-di-(β-cloretil)-aminometilbenzoic (VI)

S-a obținut în mod analog cu produsul (V), pornind de la 0,05 moli ester etilic al acidului 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic, 25 ml dimetilformamidă, 0,1 moli di-(β-cloretil)-amină și 0,15 moli trietilamină. Produsul obținut este solid, de culoare galben-deschis și se topește la 224—225°C. Randamentul = 77,2%.

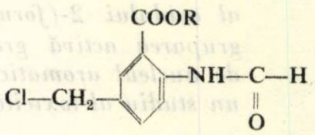
Rezultate și discuții

Cercetările efectuate au avut drept scop studierea modalităților de obținere a unor azotiperite mai puțin toxice, cu gruparea activă grefată prin intermediul unei punți metilenice pe restul acidului 2-formilaminobenzoic.

În acest sens s-au sintetizat mai întîi acidul 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (III) și esterul etilic al acidului 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (IV), prin tratarea acidului 2-formilaminobenzoic (I) și a esterului etilic al acidului 2-formilaminobenzoic (II), obținuți conform indicațiilor din literatură [17, 18], cu acetalul dimetilic al aldehidei formice, $CH_2(OCH_3)_2$, în soluție de acid clorhidric concentrat, sub barbotare de acid clorhidric gazos și în prezența acidului sulfuric concentrat, folosit drept catalizator:



(I, II)



(III, IV)

I, III, R = H; II, IV R = C_2H_5

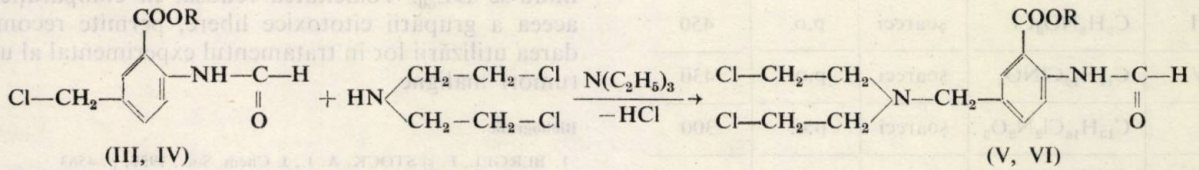
Grupările —COOH și —$COOC_2H_5$ din molecula acidului 2-formilaminobenzoic (I), respectiv a esterului etilic al acidului 2-formilaminobenzoic (II), au efecte inductive și electromere, care favorizează substituția la nucleu într-o singură poziție, ceea ce a permis ca reacția să decurgă în condiții relativ blînde și cu un randament cuprins între 70 și 75%.

Reactivitatea mare a derivaților clormetilați aromatici a permis să se studieze, îndeosebi, reacția acestora cu aminele primare, secundare și cu alți asemenea derivați.

Reacția di-(β-cloretil)-aminei cu acidul 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (III), și esterul etilic al acidului 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (IV) s-a efectuat în soluție de dimetilformamidă și în prezența trietilaminei, pentru a neutraliza acidul clorhidric rezultat. În condițiile noastre, pentru a scurta timpul de reacție, s-a lucrat la temperatura de 55—65°C. Se consideră că dimetilformamida este un solvent potrivit pentru această reacție, deoarece permite ridicarea temperaturii în condiții normale de presiune, fiind în același timp un solvent inert pentru produsele de plecare și cele finale. Urmele de apă din dimetilformamidă au fost îndepărtate pentru a evita reacțiile secundare nedorite.

După distilarea excesului de dimetilformamidă, reziduul, sub forma unei mase vîscoase, s-a spălat de mai multe ori cu eter etilic anhidru, pînă la transformarea lui într-un produs cristalin, de culoare galben-deschis.

S-au sintetizat astfel acidul 2-(formilamino)-5-di-(β-cloretil)-aminometilbenzoic (V) şi esterul etilic al acidului 2-(formilamino)-5-di-(β-cloretil)-aminometilbenzoic (VI):



(III, IV) (V, VI)

III, IV R = H; IV, VI R = C_2H_5

Grefarea pe acelaşi nucleu aromatic, alături de gruparea azotiperitică, a grupărilor carboxilice şi formilamino are ca efect, pe de o parte, diminuarea toxicităţii acestei grupări, iar pe de altă parte, facilitează procesul de migrare şi traversare a membranei celulare de către moleculele acestor derivaţi.

Structura noilor compuşi obţinuţi (III—VI) s-a dovedit cu ajutorul analizei elementare şi spectrale. Datele analitice obţinute sînt indicate în tabelul 1. Spectrele de absorbţie în infraroşu au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP-200, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Benzile de absorbţie caracteristice pentru grupările funcţionale [19] sînt trecute în tabelul 2.

Întrucît cei patru compuşi (III—VI) sintetizaţi, pot avea acţiune antitumorală, funcţionînd ca antimetaboliţi sau ca agenţi alchilanţi, s-a efectuat testarea gradului de toxicitate a acestora, stabilindu-se per os doza letală DL_{50}. Pentru determinarea toxicităţii acute autorii s-au condus după indicaţiile date de Buchel [20], care arată că animalele cele mai sensibile sînt şoarecii, iar selecţionarea şi îngrijirea animalelor s-a făcut după Covalevschi [21]. S-au folosit animale de 20±2 g. Loturile au fost alcătuite din cîte 10 animale din ambele sexe, cu o limită de siguranţă de 90%. Produsele insolubile în apă au fost suspensionate extemporaneu prin mojarare în ser fiziologic şi administrate zilnic cu sondă esofagiană. După administrarea substanţei, animalele au fost urmărite din 6 în 6 ore, notîndu-se modificările care au apărut. Letalitatea s-a socotit la 48 ore de la administrarea orală. S-a determinat astfel DL_{50} per os folosind metoda probitului [22] cu trei doze succesive. Rezultatele obţinute sînt date în tabelul 3.

Aşa cum reiese din tabel, prin grefarea grupării di-(β-cloretil)-aminice prin intermediul unei punţi metilenice de nucleul acidului 2-formilaminobenzoic s-au obţinut produse cu o toxicitate scăzută, comparativ cu aceea a azotiperitei libere. Acest rezultat se consideră normal, dacă se ţine seamă şi de unele date

Tabelul 1

DATELE ANALITICE ALE COMPUŞILOR (III-VI)

Produs nr.	Formula moleculară	C, %		H, %		Cl, %		N, %		Temperatura de topire, °C	Randament, %
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit		
III	$C_9H_8ClNO_3$	50,58	50,61	3,74	3,92	16,62	16,89	6,55	6,95	295—297	70
IV	$C_{11}H_{12}ClNO_3$	54,65	54,86	4,96	5,17	14,69	15,16	5,78	6,23	202—204	75
V	$C_{13}H_{16}Cl_2N_2O_3$	48,90	49,50	5,01	4,73	22,25	22,46	8,77	9,05	217—218	79,5
VI	$C_{15}H_{20}Cl_2N_2O_3$	51,87	51,98	5,76	5,87	20,46	20,82	8,06	8,24	224—225	77,2

Tabelul 2

BENZI ÎN IR (cm^{-1}) CARACTERISTICE PENTRU COMPUŞII III—VI

Produs nr.	νN—H	νC=O	νCOOH	νC=H	νCH_2-aliph.			νC—N	νC—O	νC—Cl	Nucleu aromatic substituit
					simetric	asimetric	deformare				
III	3350 *i*	1640 *i*	1600 *i*	1340 *i*	3225 *s*	2915 *s* 2970 *s*	1430 *s* 1490 *s*	—	—	725 *i*	840 *i*
IV	3300 *i*	1620 *i*	—	1340 *i*	3010 *s*	2575 *s* 2980 *s*	1420 *s* 1450 *s*	—	1740 *i*	720 *i*	860 *i*
V	3450 *i*	1630 *i*	1590 *i*	1340 *i*	3220 *s*	2920 *s* 2980 *s*	1440 *i* 1480 *i*	1130 *i*	—	720 *fi* 770 *fi*	850 *i*
VI	3250 *i*	1620 *i*	—	1340 *i*	3030 *s*	2930 *i* 2980 *i*	1420 *s* 1450 *s*	1135 *i*	1730 *i*	770 *fi* 745 *fi*	840 *i*

fi = foarte intens; *i* = intens; *s* = slab.

Tabelul 3

TOXICITATEA COMPUȘILOR TESTAȚI

Compusul	Formula moleculară	Animale experiență	Calea de administrare	DL_{50} (mg/kg. corp)
III	$C_9H_8NO_3Cl$	șoareci	p.o.	450
IV	$C_{11}H_{12}ClNO_3$	șoareci	p.o.	430
V	$C_{13}H_{16}Cl_2N_2O_3$	șoareci	p.o.	300
VI	$C_{15}H_{20}Cl_2N_2O_3$	șoareci	p.o.	280

din literatură, potrivit cărora utilizarea N-acil-aminoacizilor ca agenți de transport al grupării citotoxice influențează pozitiv micșorarea toxicității ei [6, 8, 12, 23].

Concluzii

S-au sintetizat patru derivați (III—VI) ai acidului 2-formilaminobenzoic necitați în literatura de specialitate.

S-au preparat acidul 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (III) și esterul etilic al acidului 5-clormetilen-2-formilaminobenzoic (IV), prin tratarea acidului 2-formilaminobenzoic (I), respectiv esterului etilic al acidului 2-formilaminobenzoic (II), cu acetalul dimetilic al aldehidei formice, în soluție de acid clorhidric concentrat și în prezența acidului sulfuric, drept catalizator. S-au sintetizat două azotiperite (V, VI) cu gruparea activă grefată prin intermediul unei grupări metilenice de nucleul aromatic al acidului 2-formilaminobenzoic și este ului etilic al acidului 2-formilaminobenzoic, prin cuplarea derivaților clormetilați corespunzători (III, IV) cu di-(β-cloretil)-amina.

Structura compușilor sintetizați (III—VI) a fost confirmată prin analiza elementară și spectrală în IR.

S-a studiat toxicitatea produselor (III—VI), stabilindu-se DL_{50}. Toxicitatea redusă, în comparație cu aceea a grupării citotoxice libere, permite recomandarea utilizării lor în tratamentul experimental al unor tumori maligne.

Bibliografie

1. BERGEL, F. și STOCK, A. J., J. Chem. Soc., **1957**, p. 4563
2. PAULIUKONIS, A.A., KARPAVICIUS, J. K., KILDIȘEVA, V. O. și KNUNIANȚ, L. I., Izvest. Acad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, **1969**, p. 133.
3. PUȘKAREVA, V. Z., LARIONOV, F.L., ALFEEVA, V. E. și KRUPENOVA, V. L., Zhur. Obshchei Khim., **33**, 1963. p. 3379.
4. RODINA, B.L., HVOROVA, M. M. și PUȘKAREVA, V. Z., Zhur. Obshchei Khim., **34**, 1964, p. 2140
5. SKODINSKAIA, N. E., EGUJINSKAIA, V. P., VASINA, O. S. și KURDIUMOVA, K. M., Zhur. Obshchei Khim., **32**, 1966, p. 1205.
6. BUDEANU, C. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S. I. c. **18**, nr. 2, 1972, p. 169.
7. BUDEANU, C., ȘUNEL V., IANCU, I., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ R., Rev. medico-chirurgicală, Iași, **77**, 1973, p. 817.
8. BUDEANU, C. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I. c, **20**, nr. 2, 1974, p. 207.
9. BUDEANU, C. și ȘUNEL V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I. c. **20**, nr. 2, 1974, p. 199.
10. BUDEANU, C. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **20**, nr. 1, 1974, p. 59.
11. BUDEANU, C. și ȘUNEL, V., Bul. Inst. polit. Iași, S. IIc, **24**, nr. 1—2, 1978, p. 95.
12. ȘUNEL, V., BUDEANU, C., MAZILU, I. și APOSTOLESCU, M., Bul. Inst. polit. Iași, S. IIc, **15**, 344, 1979, p. 85.
13. BUDEANU, C., ȘUNEL, V., IORGA ,T. și CECAL, AL., Rev. Farmacia, București, **28**, 1, 1980, p. 1.
14. ELDERFIELD, R. C. și LIAO, T.K., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4996.
15. ALEXEEVA, L. V., PUȘKAREVA, Z. V. și DIULDINA, S. M., Zhur. Obschchei Khim., **33**, 1963, p. 3145.
16. CIUGUREANU, C., ȘUNEL, V., BUDEANU, C., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, R., Rev. chimie, **30**, nr. 11, 1979, p. 1 073.
17. MEYER, E. și BELLMAN, TH., J. Prakt. Chem., **33**, nr. 2, 1966, p. 24.
18. MEHNER, H., J. Prakt. Chem., **64**, nr. 2, 1901, p. 77.
19. AVRAM, M. și MATEESCU, D., „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966.
20. BUCHEL, L. și LEVY, J., Thérapie, **23**, 1968 p. 1135.
21. COVALEVSCHI, C.L.,„Îngrijirea animalelor de laborator", Ed. de stat, București, 1952, p. 25.
22. MUREȘAN, V. și SIMIONOVICI, M., „Standardizarea biologică a medicamentelor", Ed. Medicală, București, 1955, p. 40.
23. NĂSTASE, V., ȘUNEL, V., BUDEANU, C., RUSAN, M. și DRAGOMIR, B., Rev. medico-chirurgicală, Iași, **81**, 1977, p. 463.

Intrat în redacție: 24. VI. 1980.

brevet

FIBRE COPOLIESTERICE ANTIPILLING CU CAPACITATE TINCTORIALĂ MĂRITĂ ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTORA

Brevet R.S.R. Nr. 70248

Invenția se referă la noi fibre copoliesterice antipilling cu capacitate tinctorială mărită, destinate țesăturilor, tricotajelor, blănurilor sintetice și la un procedeu de obținere a acestora.

Fibrele conform invenției sînt constituite din 28—30% greutate etilenglicol, 63—69% greutate acid tereftalic și 3—7% greutate acid adipic. Au o finețe de 2—20 den, tenacitate 3—5 g/den, alungire 40—50%, contracție 0,5—25%.

Procedeul conform invenției constă în reesterificarea etilenglicolului cu un amestec de dimetiltereftalat și dimetiladipat, la presiunea atmosferică și temperatura de 150—215°C; amestecul de esteri rezultat este supus policondensării sub vid la 240—280°C în prezență de Sb_2O_3. Polimerul rezultat se extrude sub formă de bandă, se granulează, se usucă la 95—140°C sub vid de 0,01—1 mmHg, granulele și filează în topitură de 250°C—290°C, fibrele se etirează și se termofixează.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— sinteza se poate realiza în aceeași instalație de obținere a polietilentereftalatului;

— fibrele rezultate au proprietăți reologice superioare;

— fibrele realizate se vopsesc la 98°C cu randament coloristic superior fibrelor poliesterice pe bază de polietilentereftalat;

— se poate realiza vopsirea în bucată a articolelor din aceste fibre;

— țesăturile și tricoturile din aceste fibre nu formează pilling.

Dosar nr. 89010 Int. Cl²: C08 G 63/02
Data înregistrării: 12.01.1977 Titular: Combinatul de fibre sintetice Iași
Data publicării: 28.03.1981

ANGELA POPA
CONSTANTIN LUCA
PETRU ONU
NICOLAE BÎLBĂ
EMILIA SIMIONESCU

IV. Posibilităţi de valorificare a reziduului solid rezultat la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc*

C. Z. 678. 76. 004.8

În prezenta lucrare, s-au cercetat posibilităţile de prelucrare şi valorificare a reziduului solid, rezultat la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc, provenite din anvelope uzate (CA) şi din diverse utilizări industriale (CI), sub formă de cărbuni activi de utilizare industrială, material de umplutură în tehnologia de prelucrare a cauciucului şi combustibil.

Possibilities of processing and reusing of the solid residue from the thermal decomposition of the rubber wastes, from worn out tyres (CA) and from various other industrial uses (CI), as industrial active coal, filling material in the rubber processing technology and fuel, are presented.

Изучались возможности переработки и использования твердого остатка, образующегося при термическом разложении резиновых отходов (шин, различных резиновых промышленных изделий, бывших в употреблении).
Из этого остатка можно получать активный уголь промышленного назначения, наполнители для резиновой промышленности или топливо.

Reintroducerea în circuitul economic a produselor uzate din cauciuc, în special a anvelopelor uzate, constituie în momentul de faţă una dintre căile importante de reducere a unor consumuri de materii prime, materiale şi energie.

Recondiţionarea anvelopelor prin reşapare este limitată, astfel că în final anvelopele uzate trebuie valorificate în alte scopuri. Astăzi, în unităţile prelucrătoare de cauciuc din ţara noastră, anvelopele uzate, diferitele bavuri de cauciuc, alte produse scoase din uz şi care conţin cauciuc, se valorifică cu bune rezultate la fabricarea cauciucului regenerat sau sub formă de pudretă de cauciuc cu diferite utilizări (material fonoabsorbant, material termoizolant).

Totodată, reintroducerea în circuitul economic a produselor rezultate la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc constituie în momentul de faţă o preocupare a numeroşi cercetători [1, 5]. Prelucrarea pe această cale oferă posibilitatea unei valorificări superioare a deşeurilor de cauciuc sub formă de produse gazoase, lichide şi solide.

Într-o serie de lucrări anterioare [6—8] s-a studiat detaliat compoziţia, prelucrarea şi valorificarea produsului lichid rezultat la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc.

În procesul de pirogenare a deşeurilor de cauciuc, rezultă, însă, cantităţi mari de reziduu solid, circa 40—50%, ceea ce impun găsirea unor noi căi de valorificare. În lucrare, s-a studiat posibilitatea de prelucrare şi de valorificare a reziduului solid rezultat la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc.

I. Partea experimentală

Deşeurile de cauciuc cercetate provin din anvelope uzate (CA) şi din diverse utilizări industriale (CI) şi sînt, în principal, de tip butadien-α-metilstirenic. Descompunerea termică a deşeurilor s-a efectuat aşa cum s-a prezentat în lucrările [6, 7]. Reziduul solid fiind neomogen, pentru luarea unor probe medii s-a folosit metoda în pătrat.

Activarea probelor de reziduu solid s-a făcut fie direct, cu vapori de apă, fie prin tratare cu acid clorhidric, urmată de activare cu vapori de apă. Pentru efectuarea operaţiei de activare, cu vapori de apă, s-a conceput şi executat o instalaţie de laborator, prezentată în figura 1. S-a lucrat pe probe a cîte 50 g reziduu solid, care s-au încărcat în reactorul (*1*), confecţionat din oţel inoxidabil, şi s-a încălzit la temperatura de regim (550—650°C) Apoi, s-a trecut peste proba din reactor un curent de vapori de apă timp de 1—4 ore.

Activarea reziduului solid prin tratare cu acid clorhidric s-a realizat la temperatura camerei, cu soluţie de acid clorhidric diluat (< 18%), în proporţie de 1:2 (pentru 100 g reziduu solid s-au utilizat 200 g soluţie acid clorhidric), şi lăsate în contact timp de 24 ore, perioadă în care se constată o degajare abundentă de hidrogen sulfurat. După tratarea acidă, produsele

* Nota III a apărut în: Rev. Chim. 33, nr. 3, 1982

Prof. dr. chim. ANGELA POPA, dr. chim. CONSTANTIN LUCA, dr.chim. PETRU ONU, dr. chim. NICOLAE BÎLBĂ, Institutul politehnic — Iaşi, Facultatea de tehnologie chimică,
Chim. EMILIA SIMIONESCU, Institutul de cercetări pielărie şi încălţăminte — Bucureşti.

obținute au fost filtrate și supuse activării cu vapori de apă, la temperatura de 550—650°C.

După activare, probele au fost răcite, cîntărite, mojarate și trecute prin sita cu latura ochiului de 0,09 mm.

Produsele astfel obținute au fost cercetate în privința capacității de adsorbție, a suprafeței specifice și a compoziției prin analiză chimică elementară și analiză tehnică.

Determinarea capacității de adsorbție statică s-a efectuat pe probe deshidratate la temperatura de 200°C, timp de 4—5 ore, într-o instalație de adsorbție gravimetrică cu spirală de cuarț. S-a studiat adsorbția benzenului la 20°C și a azotului la —196°C.

Suprafața specifică s-a determinat din izoterma de adsorbție a azotului, la temperatura azotului lichid, folosind ecuația BET.

Analiza elementară s-a efectuat utilizînd un analizator tip Carlo Erba.

Spectrele de difracție cu raze X s-au efectuat folosind un aparat TUR M-61, utilizînd radiația CuK_α și filtrul de nichel.

Extracția sulfului s-a efectuat cu sulfură de carbon, utilizînd un aparat Soxhlet, durata extracției fiind de 30 ore.

Determinările de puteri calorice au fost făcute cu ajutorul bombei calorimetrice; întrucît probele nu se pot pastila, ca atare, s-a folosit un amestec cunoscut de reziduu solid și acid benzoic (puterea calorică a acidului benzoic este de 6 325 kcal/kg).

Determinările de Zn^{2+} s-au efectuat cu un spectrofotometru de absorbție atomică, tip Unicam SP-90.2, iar cele de Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+ s-au efectuat cu un flamfotometru.

II. Rezultate și discuții

1. *Valorificarea reziduului solid sub formă de cărbune activ*

Studiul s-a efectuat atît pe probe de reziduuri solide neactivate, rezultate la descompunerea termică a deșeurilor de cauciuc, cît și pe probe activate.

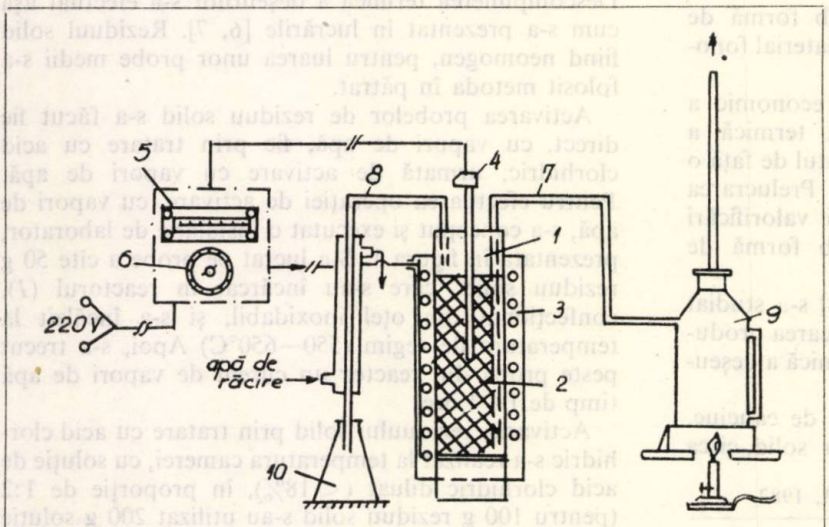


Fig. 1. Schema instalației de activare:
1—retortă (reactor); *2*—șarjă; *3*—cuptor; *4*—termocuplu; *5*—milivoltmetru; *6*—autotransformator; *7,8*—conducte de legătură; *9*—generator de vapori; *10*—rezervor.

Din analiza valorilor prezentate în tabelul 1, referitoare la reziduurile solide neactivate, se constată că între cele două tipuri de reziduuri (CA și CI) diferențele în ceea ce privește compoziția sînt neînsemnate; totodată, conținutul de materii volatile și de cenușă, precum și analiza chimică elementară justifică continuarea cercetării.

Tabelul 1

CARACTERIZAREA REZIDUURILOR SOLIDE NEACTIVATE PRIN ANALIZĂ ELEMENTARĂ ȘI ANALIZĂ TEHNICĂ

Proba	C, %	H, %	N, %	S, %	Materii volatile, %	Cenușă, %
Reziduu CA	85,1	1,5	1,05	2,4	6—8	10,8
Reziduu CI	84,4	1,4	0,80	2,3	5—9	11,3

Caracterizarea adsorbtivă a acestor probe de reziduuri s-a făcut prin determinarea capacității de adsorbție statică față de benzen, exprimată în procente, și prin determinarea suprafeței specifice, exprimată în m^2/g.

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 2 și în tabelul 2. Izotermele de adsorbție sînt de tipul III, caracteristice solidelor la care forțele de adsorbție sînt mai mici decît forțele de atracție dintre moleculele adsorbitului. Din figura 2 și tabelul 2 se constată că

Tabelul 2

CAPACITATEA DE ADSORBȚIE ȘI SUPRAFAȚA SPECIFICĂ A REZIDUURILOR SOLIDE NEACTIVATE

Proba	Capacitatea de adsorbție, %	Suprafața specifică, m^2/g
Reziduu CA	7,4	47
Reziduu CI	6,8	29

ambele sorturi de reziduuri solide au o capacitate de adsorbție și o suprafață specifică mică, ceea ce nu justifică folosirea lor, ca atare, drept adsorbanți.

În tehnologia cărbunilor activi, pentru a se obține o porozitate adecvată și, implicit, o suprafață specifică mare, este necesar să se efectueze desfundarea porilor care în decursul pirogenării materiilor prime pot fi umpluți cu compușii de transformare ai unor substanțe volatile, într-un proces complex de adsorbție și condensare capilară. În acest scop, s-a folosit operația de activare a reziduului solid cu vapori de apă, sau tratarea sa cu acid clorhidric, urmată de activarea cu vapori de apă.

Rezultatele obținute la activarea reziduurilor solide cu vapori de apă sînt prezentate în tabelul 3. Din datele prezentate în tabel, se constată că în procesul de activare cărbunele se obține cu un randament de

Tabelul 3

ACTIVAREA REZIDUURILOR SOLIDE CU VAPORI DE APĂ

Proba	Condiții de activare				Randamentul, %
	temperatura de activare, °C	durata de preîncălzire a reactorului, min.	durata de activare, min.	debit vapori, l/l. min.	
CA_1	550	60	60	0,325	86
CA_2	550	60	120	0,325	85
CA_3	620	75	120	0,346	84
CA_4	620	75	180	0,360	83
CA_5	620	75	240	0,360	83
CI_1	550	60	120	0,325	84
CI_2	620	75	240	0,346	82

peste 80%, ceea ce arată un conținut relativ scăzut de substanțe volatile reținute în porii reziduului rezultat la pirogenarea deșeurilor de cauciuc. Totodată, randamentul este foarte puțin influențat de temperatură, în domeniul studiat, de durata de activare și rămîne sensibil egal pentru ambele sorturi de reziduuri industriale.

Analiza comparativă a rezultatelor referitoare la conținutul de carbon, hidrogen și cenușă (tabelele 1 și 4), la probele inițiale și la cele activate, arată în toate cazurile o creștere de 1—2% a conținutului de carbon și o diminuare de circa 1% a conținutului de hidrogen și de cenușă, fapt ce indică prezența în cenușă a unor componenți solubili în apă.

Tabelul 4

CARACTERIZAREA PRODUSELOR ACTIVATE CU VAPORI DE APĂ PRIN ANALIZA ELEMENTARĂ ȘI ANALIZĂ TEHNICĂ

Proba	C, %	H, %	Cenușă, %
CA_2	86,4	0,85	9,4
CA_5	87,1	0,65	9,1
CI_1	84,9	0,78	10,6
CI_2	85,5	0,45	10,4

Determinările de suprafață specifică (tabelul 5) pentru ambele sorturi de reziduuri solide, în condițiile de lucru arătate, indică faptul că s-au obținut produse cu suprafața specifică mai mare decît cea inițială (în raport de maximum 2:1), ceea ce arată unele posibilități de activare pe această cale.

Tabelul 5

SUPRAFAȚA SPECIFICĂ A PRODUSELOR ACTIVATE CU VAPORI DE APĂ

Proba	Suprafața specifică, m^2/g	Proba	Suprafața specifică, m^2/g
CA_2	52	CI_1	35
CA_5	85	CI_2	58

Totuși, produsele obținute nu prezintă suprafețe specifice similare cu cele menționate în literatura de specialitate pentru sorturile uzuale de cărbuni activi.

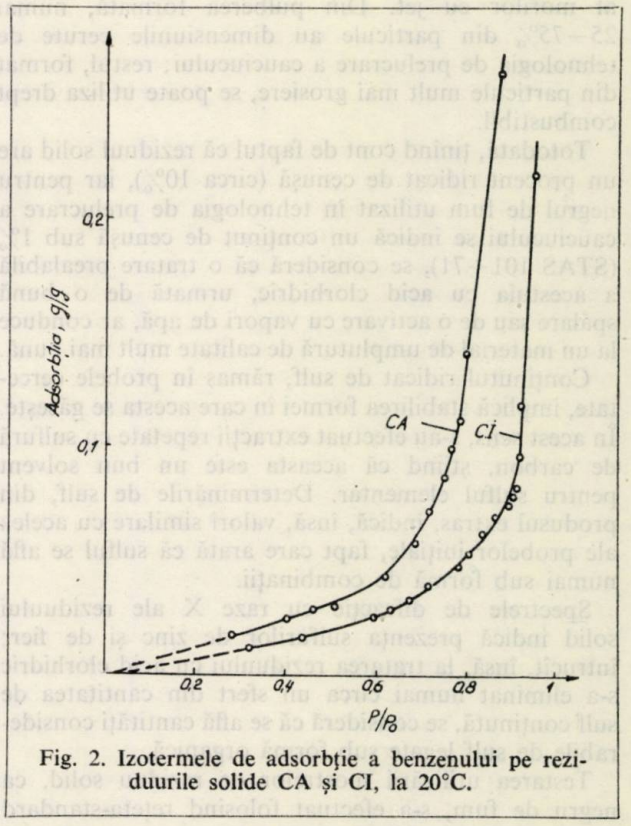


Fig. 2. Izotermele de adsorbție a benzenului pe reziduurile solide CA și CI, la 20°C.

Rezultatele obținute la tratarea celor două sorturi de reziduuri solide cu soluție de acid clorhidric (< 18%), urmată de activarea cu vapori de apă la 550—650°C, sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 6

ACTIVAREA CU VAPORI DE APĂ A PRODUSELOR TRATATE CU ACID CLORHIDRIC

Proba	Condiții de activare				Randamentul, %	Suprafață specifică, m^2/g
	temperatura, °C	durata de preîncălzire a reactorului, min	durata de activare, min.	debit vapori, l/l.min.		
CAH	550	60	240	0,3	82,5	87
CAH_1	650	75	240	0,2	80,0	160
CIH_1	650	50	240	0,2	82,0	135

Din datele prezentate în tabelul 6, se constată că, pe această cale, se pot obține creșteri ale suprafeței specifice, dar produsele obținute nu se încadrează în categoria cărbunilor activi industriali, ci corespund la suprafețele specifice ale negrului de fum ceea ce determină necesitatea orientării cercetării spre acest domeniu.

2. Utilizarea reziduului solid ca înlocuitor al negrului de fum în tehnologia de prelucrare a cauciucului

După cum se arată și în literatura de specialitate [2, 4], o altă direcție de valorificare avantajoasă a reziduului solid rezultat la pirogenarea deșeurilor de cauciuc o constituie folosirea lui ca material de umplutură în prelucrarea cauciucului. În acest scop, materialul s-a măcinat fin pînă la dimensiuni de ordinul a zecilor de microni, cu ajutorul morilor cu bile sau

al morilor cu jet. Din pulberea formată, numai 25—75% din particule au dimensiunile cerute de tehnologia de prelucrare a cauciucului; restul, format din particule mult mai grosiere, se poate utiliza drept combustibil.

Totodată, ţinînd cont de faptul că reziduul solid are un procent ridicat de cenuşă (circa 10%), iar pentru negrul de fum utilizat în tehnologia de prelucrare a cauciucului se indică un conţinut de cenuşă sub 1% (STAS 101—71), se consideră că o tratare prealabilă a acestuia cu acid clorhidric, urmată de o bună spălare sau de o activare cu vapori de apă, ar conduce la un material de umplutură de calitate mult mai bună.

Conţinutul ridicat de sulf, rămas în probele cercetate, implică stabilirea formei în care acesta se găseşte. În acest sens, s-au efectuat extracţii repetate cu sulfură de carbon, ştiind că aceasta este un bun solvent pentru sulful elementar. Determinările de sulf, din produsul extras, indică, însă, valori similare cu acelea ale probelor iniţiale, fapt care arată că sulful se află numai sub formă de combinaţii.

Spectrele de difracţie cu raze X ale reziduului solid indică prezenţa sulfurilor de zinc şi de fier; întrucît, însă, la tratarea reziduului cu acid clorhidric s-a eliminat numai circa un sfert din cantitatea de sulf conţinută, se consideră că se află cantităţi considerabile de sulf legate sub formă organică.

Testarea utilizării mostrelor de reziduu solid, ca negru de fum, s-a efectuat folosind reţeta-standard recomandată în STAS 10530—76 pentru verificarea calităţii negrului de fum, iar efectul de ranforsare a cauciucului s-a apreciat comparativ cu negrul de fum Furnal R. 300 şi caolină coloidală indigenă (s-a folosit caolina ca înlocuitor pentru negrul de fum inactiv).

Testarea caracteristicilor tehnice, determinate pe amestecuri în stare plastică şi după vulcanizare în prese, pentru probele CA_5 şi CI_2, se prezintă astfel:

— viscozităţile Mooney ale celor două probe diferă între ele cu 9°ML, 125°C, proba CA_5 avînd o valoare mai apropiată de cea obţinută cu negru de fum R. 300, fapt ce indică un efect de ranforsare mai ridicat al amestecului crud;

— timpii de prevulcanizare mai mici ai amestecurilor cu mostrele CA_5 şi CI_2, decît ai amestecului cu negru de fum R. 300, pot fi o indicaţie privind suprafaţa specifică mai mică a probelor testate şi, implicit, activitatea mai slabă a şarjei, în special în cazul probei CI_2;

— caracteristicile fizico-mecanice ale cauciucului vulcanizat, şarjat cu cele două probe de testare, nu prezintă deosebiri esenţiale, în funcţie de tipul probei. Valorile durităţii şi ale modulului de tracţiune sînt apropiate de ale vulcanizatului cu negru de fum R. 300; rezistenţa la rupere şi la sfîşiere, caracteristici importante în aprecierea activităţii unei şarje, sînt inferioare (cu peste 50% mai mici), dar superioare celor obţinute pe vulcanizate şarjate cu caolină.

Rezultatele obţinute permit încadrarea acestor probe de reziduu solid în categoria şarjelor inactive, dar cu însuşiri superioare acestora, fapt constatat în special la proba CA_5, care prezintă valori ale viscozităţii Mooney şi ale modulului de rezistenţă la rupere mai ridicate decît ale probei CI_2 şi, implicit, o activitate superioară acesteia.

3. *Utilizarea reziduului solid drept combustibil*

În acest scop a fost determinată puterea calorică a reziduurilor solide, găsindu-se valorile de: 7 750 kcal/kg pentru proba CA şi 7 350 kcal/kg pentru proba CI, valori ce justifică folosirea lor drept combustibil. Avîndu-se în vedere faptul că la arderea reziduului rezultat la pirogenarea deşeurilor de cauciuc, rezultă o cantitate apreciabilă de cenuşă şi că aceasta conţine circa 50% oxid de zinc şi 12—14% diverşi oxizi metalici (tabelul 7) se consideră că este foarte indicat să fie refolosită ca material de umplutură în tehnologia de prelucrare a cauciucului.

Tabelul 7

COMPOZIŢIA CENUŞII REZULTATE LA ARDEREA REZIDUULUI SOLID

Proba	ZnO, %	MgO, %	CaO, %	K_2O, %	Na_2O, %	Substanţe insolubile în HCl, %
CA	47,7	5,6	2,3	1,4	3,5	25,4
CI	52,5	7,8	1,3	1,5	2,4	22,3

III. Concluzii

Prelucrarea şi valorificarea reziduului solid rezultat de la descompunerea termică a deşeurilor de cauciuc, în special de tip butadien-α-metilstirenic, a condus la următoarele concluzii:

1. Suprafaţa specifică a produselor obţinute prin activarea produsului solid cu vapori de apă sau prin tratare cu acid clorhidric şi activare cu vapori de apă, la temperaturi de 550—650°C, variază între 40 şi 160 m^2/g. Prin urmare, aceste produse nu se încadrează în categoria cărbunilor activi, ci corespund negrului de fum.

2. Reziduul solid poate fi utilizat ca material de umplutură în tehnologia de prelucrare a cauciucului, după o prealabilă măcinare şi sortare la dimensiuni de ordinul a zecilor de microni. Întrucît, însă, acest reziduu conţine un procent de peste 10% cenuşă (care include diverse sulfuri metalice, în special de zinc), se consideră că o tratare prealabilă cu soluţie de acid clorhidric va duce la îmbogăţirea calităţii produsului respectiv.

3. Reziduul solid poate fi utilizat drept combustibil, avînd o putere calorică superioară, de 7000—7800 kcal/kg. Cenuşa rezultată avînd un conţinut de circa 50% ZnO şi 12—14% diverşi oxizi metalici (MgO, CaO, Na_2O, K_2O) poate fi folosită ca material de umplutură în tehnologia de prelucrare a cauciucului.

Bibliografie

1. SAEKI, KOHJI şi IMAIZUMI, Yasushi, Raba Daijesutio, **25**, nr. 6. 1973, p. 33 (C.A. 79, 1973, 107942 s).
2. BECKMAN, J.A., CRANE, G., KAY, R. L. şi LAMAN, J.R., Rubber Age (N.Y) 105, nr. 4, 1973, p. 43 (C.A. 78, 1973, 148750 a).
3. DLAB, J., Plast. Hmoty Kauc., **10**, nr. 12, 1973, p. 366 (C.A. 80, 1974, 109569 v).
4. LISKA, J. W. şi BECKMAN, J. A., Brevet S.U.A., 3772242, 1973.
5. LAMAN, J. R., Brevet S.U.A., 904002, 1972.
6. ONU, P., ABABI, V., LUCA, C. şi BÎLBĂ, N., Rev. Chim., **29**, nr. 8, 1978, p. 722.
7. ONU, P., LUCA, C. BÎLBĂ, N., ABABI, V., POPA, A. şi HÎNCU, I., Rev. chim 33, nr. 1, 1982, p. 32.
8. ONU, P., LUCA, C., BÎLBĂ, N., ABABI, V., POPA, A. şi BOURCEANU, G., Rev. chim. 33, nr. 3, 1982, p. 239.

Intrat în redacţie: 3. II. 1981

VIOREL BRÂNZOI
SOLOMON STERNBERG
TEODORA BADEA
MARIA NICOLA

Oxidarea anodică a *p*-cloranilinei pe electrozi de platină

C.Z. 547.551.51: 541.138.2

S-a studiat oxidarea anodică a pClA folosind metoda potențiodinamică și electrozi de platină lucioasă. S-au obținut informații cu privire la influența concentrației pClA, a temperaturii de lucru și a concentrației acidului. Din analiza curbelor curent-potențial s-au putut trage anumite concluzii cu privire la mecanismul oxidării electrochimice a pClA.

The anodic oxidation of pClA was studied using the potentiodynamic method and smooth platinum electrodes. Data regarding the influence of the pClA concentration, of the temperature, and of the acid concentration on the pClA oxydation rate were obtained. After analyzing the current-potential curves, conclusions could be drawn on the pClA electrochemical oxydation mechanism.

Потенциодинамическим методом, с использованием блестящих платиновых электродов изучалось анодное окисление п-хлоранилина (п-ClA). Получены данные о влиянии концентрации п-ClA, рабочей температуры и концентрации кислоты. Из анализа кривых ток — потенциал сделаны выводы о механизме электрохимического окисления п-ClA.

Studiul oxidării anodice a compușilor organici s-a dezvoltat în mod considerabil în ultimii ani, avîndu-se în vedere necesitatea îmbunătățirii tehnologiei pilelor de combustie în care ei participă ca reactanți. De asemenea, electrooxidarea diferiților compuși organici se folosește ca metodă de epurare a apelor reziduale din industria organică.

În această lucrare, s-a studiat oxidarea anodică a *p*-cloranilinei (*p*-ClA), o substanță organică des întîlnită în apele reziduale din industria de sinteză. S-au determinat potențialul de oxidare, precum și influența diferiților factori asupra electrooxidării *p*-ClA.

Partea experimentală

Curbele experimentale au fost obținute prin tehnica potențiodinamică, folosind în acest scop un ansamblu potențiostatic Radelkis, compus din potențiostat, pilot automat, microampermetru și un compensator al căderii ohmice pe celulă. Trasarea curbelor curent—potențial s-a făcut cu ajutorul unui înregistrator $X-Y$. În toate determinările viteza de baleiere a potențialului a fost de 400 mV/min. Celula de lucru a fost alcătuită din două compartimente (anodic și catodic), separate între ele printr-o frită de sticlă. Electrodul de lucru era format dintr-un fir de platină lucioasă cu diametrul de 0,8 mm, iar cel auxiliar, dintr-o placă de platină lucioasă avînd suprafața de circa 10 ori mai mare decît a electrodului de lucru. Legătura dintre electrodul de lucru și cel de referință (electrodul saturat de calomel) a fost realizat prin intermediul unei capilare Haber-Luggin. În figura 1 este reprezentată celula electrolitică folosită în determinările experi-

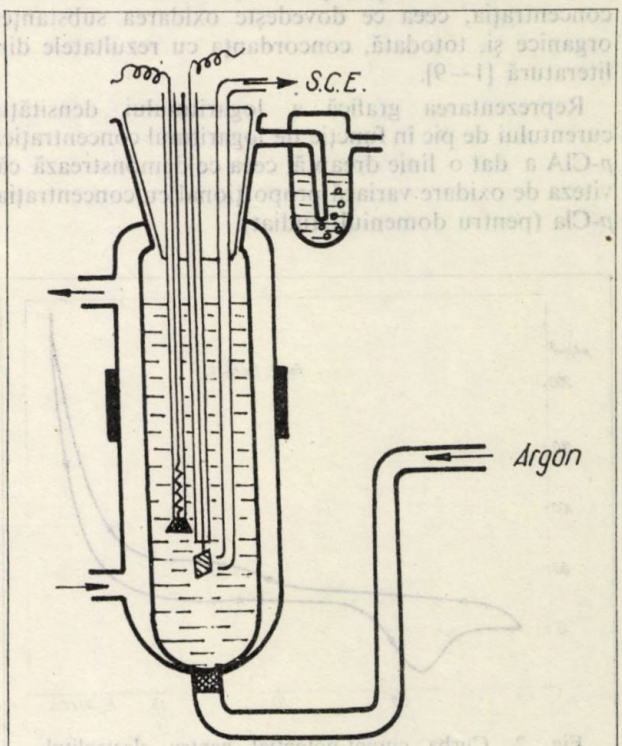


Fig. 1. Celula electrolitică.

Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, prof. dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG, dr. ing. TEODORA BADEA, dr. ing. MARIA NICOLA, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

mentale. Înaintea fiecărei determinări, soluţiile au fost dezaerate prin barbotare cu argon purificat timp de o oră, iar electrozii au fost pretrataţi chimic (cu amestec 1:1 de HNO_3 conc. + H_2SO_4 conc.) şi electrochimic prin polarizări anodice şi catodice repetate pînă la obţinerea unei suprafeţe activate şi reproductibile a electrodului de lucru (anodul). De menţionat că soluţiile erau preparate din reactivi p.a. şi apă dublu distilată. Electroliţii de bază au fost: acidul sulfuric şi soluţia-tampon de $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ (cu concentraţia constantă a ionului sulfat).

În figurile 2 şi 3 sînt prezentate curbele curent — potenţial obţinute pentru electrolitul-suport (1N H_2SO_4) şi, respectiv, pentru electrolitul suport + *p*-ClA. Comparînd cele două voltamograme se constată apariţia unu maxim de curent (la baleiere anodică crescătoare a potenţialului) pe curba din figura 3, ceea ce demonstrează oxidarea substanţei organice. Adaosul substanţei organice la electrolitul-suport modifică şi alura curbei anodice descrescătoare, în sensul că maximul de reducere este mult mai mare şi este plasat într-un alt domeniu de potenţial (la un potenţial mult mai pozitiv decît în cazul electrolitului-suport). Acest lucru este explicabil dacă se ţine seamă că la baleierea anodică crescătoare a avut loc oxidarea substanţei organice.

Dependenţa vitezei de oxidare de concentraţia p-ClA

S-au făcut determinări la patru concentraţii de *p*-ClA, şi anume 10^{-2} M; $5 \cdot 10^{-3}$M; $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M şi 10^{-3}M.

S-a lucrat în acid sulfuric, ca electrolit-suport, la $t = 25°C$ şi o viteză de baleiere a potenţialului de 600 mV/min.

Se constată o creştere pronunţată a densităţii maxime de curent i_p, (fig. 3, 4 şi tabelul 1) odată cu concentraţia, ceea ce dovedeşte oxidarea substanţei organice şi, totodată, concordanţa cu rezultatele din literatură [1—9].

Reprezentarea grafică a logaritmului densităţii curentului de pic în funcţie de logaritmul concentraţiei *p*-ClA a dat o linie dreaptă, ceea ce demonstrează că viteza de oxidare variază proporţional cu concentraţia *p*-Cla (pentru domeniul studiat).

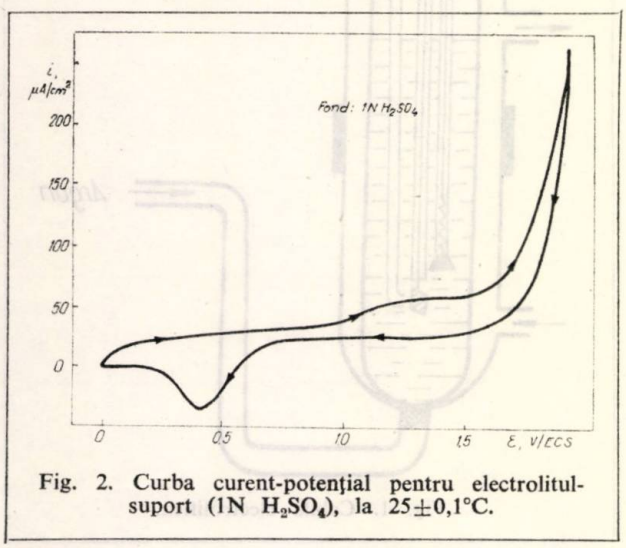


Fig. 2. Curba curent-potenţial pentru electrolitul-suport (1N H_2SO_4), la 25±0,1°C.

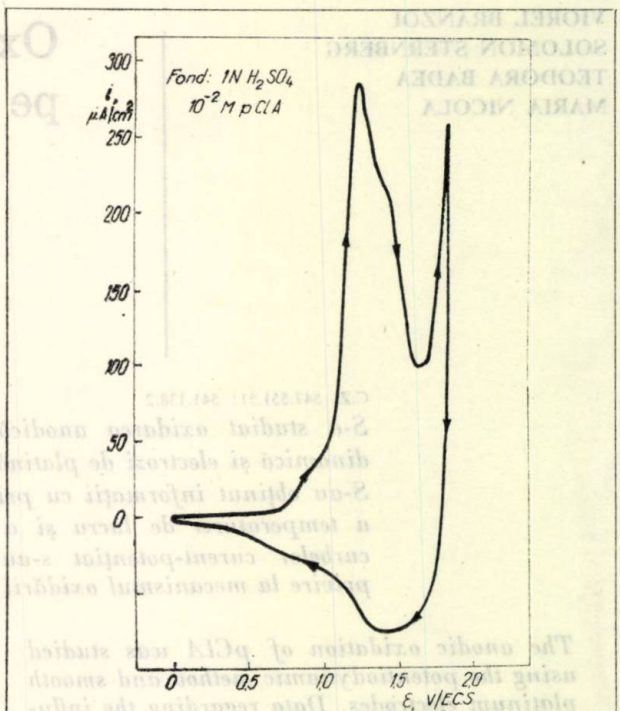


Fig. 3. Curba curent — potenţial pentru 10^{-2}M *p*-ClA în 1N H_2SO_4, la 25±0,1°C.

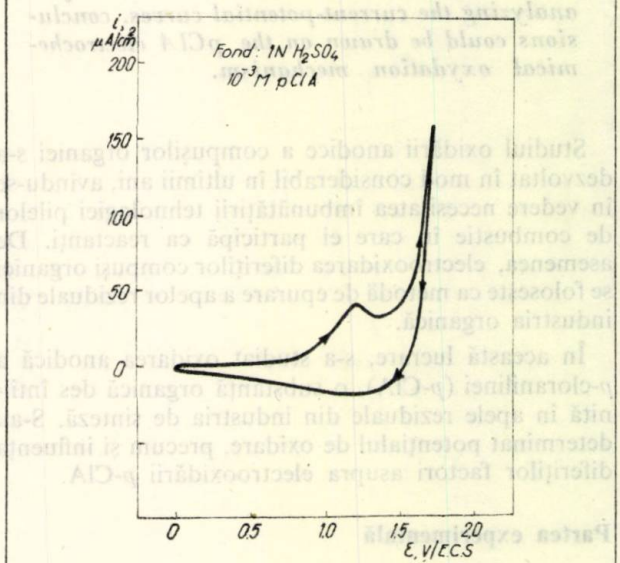


Fig. 4. Curba curent — potenţial pentru 10^{-3}M *p*-ClA în 1N H_2SO_4, la 25+ 0,1°C.

Tabelul 1

DEPENDENŢA VITEZEI DE OXIDARE A *p*-CIA DE CONCENTRAŢIE

Soluţia 1N H_2SO_4 + *p*-CIA	E_p, mV	i_p, μA/cm²	i_p, μA/cm²
p-ClA 10^{-2}M	1250	282,5	—
p-ClA $5 \cdot 10^{-3}$	1225	187	95,5
p-ClA $2{,}5 \cdot 10^{-3}$	1180	82	200,5
p-ClA 10^{-3}	1180	46	236,5

Influența concentrației ionului de H^+ asupra vitezei de oxidare a p-ClA

Variația cu *p*H a fost urmărită în soluții cu concentrația constantă (1N) a ionului SO_4^{2-}. S-au folosit următoarele soluții: 1N H_2SO_4; 1N Na_2SO_4 și soluții-tampon $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ conținînd $5 \cdot 10^{-1}$; 10^{-1}; 10^{-2} și 10^{-3}N H_2SO_4. Aceste soluții au reprezentat fondul, substanța analizată, *p*-ClA, fiind introdusă în concentrație de 10^{-2}M.

Pentru fiecare din soluțiile menționate s-au trasat voltamograme atît pentru soluția de fond, cît și pentru fond plus *p*-ClA. Caracteristica generală a tuturor voltamogramelor (pentru soluții conținînd *p*-ClA) o constituie existența ciclului de oxidare pe ramura anodică crescătoare.

Pentru exemplificare se dau numai voltamogramele obținute pentru soluțiile: 1N Na_2SO_4 (fond) și 1N $Na_2SO_4 + 10^{-2}$ *p*-ClA (fig. 5 și 6).

În tabelul 2 sînt prezentate valorile potențialului de pic (E_p) și ale curentului de pic (i_p). Analizînd datele din tabelul 2 se constată o deplasare a potențialelor de pic spre valori mai pozitive, odată cu scăderea *p*H-ului, în timp ce curentul de pic crește. De asemenea se observă deplasarea lui E_p spre valori mai pozitive odată cu scăderea *p*H-ului, în timp ce i_p crește. Deplasarea lui E_p spre valori mai pozitive odată cu scăderea *p*H-ului concordă cu rezultatele obținute [3—4], care arătase că în medii hidroorganice potențialul este deplasat la valori pozitive cînd crește concentrația de acid, întrucît deprotonarea este foarte rapidă, iar fenomenele sînt controlate numai termodinamic.

Creșterea densității curentului de pic la creșterea concentrației de acid sulfuric este explicabilă avîndu-se în vedere deplasarea potențialului de pic spre valori mai pozitive.

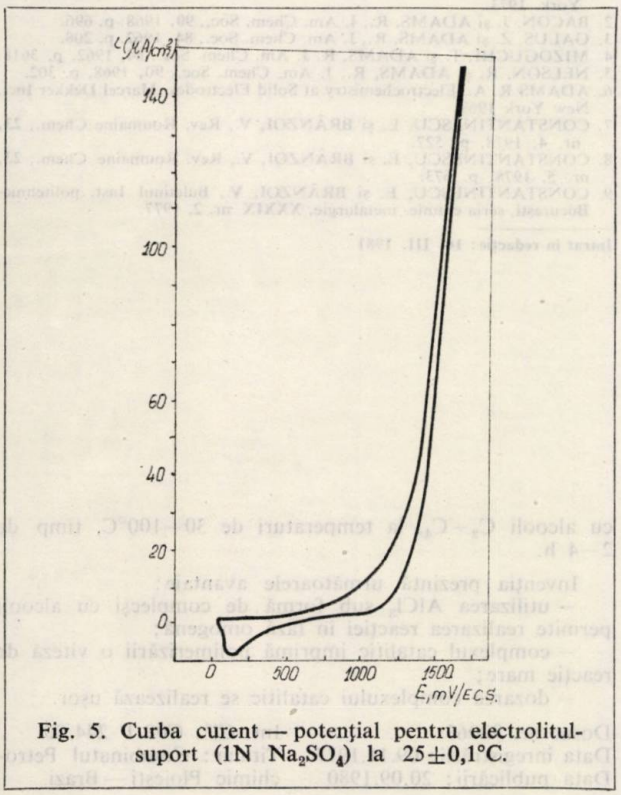


Fig. 5. Curba curent — potențial pentru electrolitul-suport (1N Na_2SO_4) la 25±0,1°C.

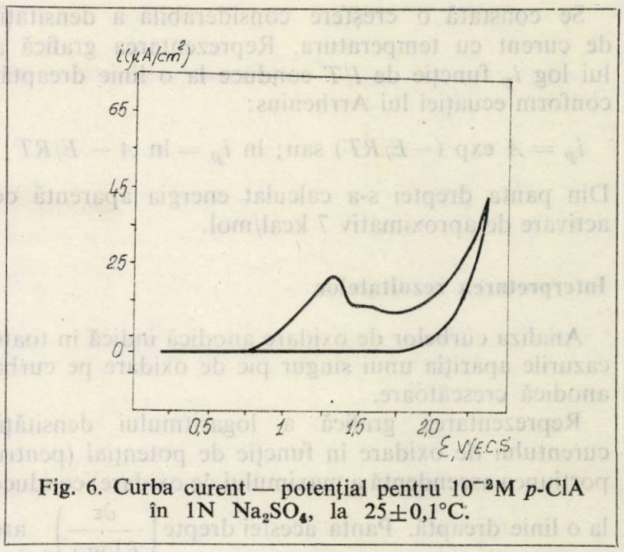


Fig. 6. Curba curent — potențial pentru 10^{-2}M *p*-ClA în 1N Na_2SO_4, la 25±0,1°C.

Tabelul 2

VALORILE E_p ȘI ALE i_p, CALCULATE DIN CURBELE CURENT-POTENȚIAL, PENTRU DIFERITELE SOLUȚII STUDIATE

Soluția	E_p, mV	i_p, μA/cm²	i_p, μA/cm²
1N $H_2SO_4 + 10^{-2}$M *p*-ClA	1250	282,5	—
0,5N H_2SO_4 + 0,5N Na_2SO_4 + + 10^{-2}M *p*-ClA	1250	277,5	5
0,1N H_2SO_4 + 0,9N Na_2SO_4 + + 10^{-2}M *p*-ClA	1200	237,5	45
0,01N H_2SO_4 + 0,99N Na_2SO_4 + + 10^{-2}M *p*-ClA	1190	207,5	75
0,001N H_2SO_4 + 0,999N Na_2SO_4 + + 10^{-2}M *p*-ClA	1050	39	243,5
1N $H_2SO_4 + 10^{-2}$M *p*-ClA	1014	21	261,5

Influența temperaturii

Variația vitezei de oxidare s-a studiat pentru concentrația de 10^{-2}M *p*-ClA în 1N H_2SO_4, la viteza de baleiere a potențialului de 600 mV/min și la temperaturile de 25, 35, 45, 55 și 65°C.

Valorile obținute pentru densitatea maximă de curent i_p și potențialul de pic sînt date în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE E_p ȘI ALE i_p, CALCULATE DIN CURBELE CURENT-POTENȚIAL, PENTRU DIFERITE TEMPERATURI

Soluția	T, °K	E_p, mV	i_p, μA/cm²	i_p, μA/cm²
1N H_2SO_4 + $+10^{-2}$M *p*-ClA	298	1250	282,5	—
	308	1250	450	167,5
	318	1245	635	352,5
	328	1245	900	617,5
	338	1240	1125	842,5

Se constată o creştere considerabilă a densităţii de curent cu temperatura. Reprezentarea grafică a lui log i_p funcţie de I/T conduce la o linie dreaptă, conform ecuaţiei lui Arrhenius:

$$i_p = A \exp(-E/RT) \text{ sau; } \ln i_p = \ln A - E/RT$$

Din panta dreptei s-a calculat energia aparentă de activare de aproximativ 7 kcal/mol.

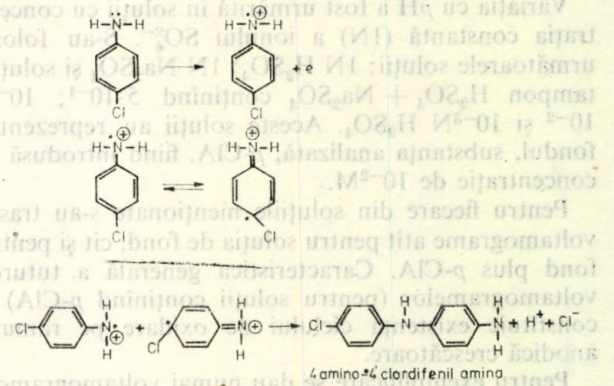
Interpretarea rezultatelor

Analiza curbelor de oxidare anodică indică în toate cazurile apariţia unui singur pic de oxidare pe curba anodică crescătoare.

Reprezentarea grafică a logaritmului densităţii curentului de oxidare în funcţie de potenţial (pentru porţiunea ascendentă a maximului de oxidare) conduce la o linie dreaptă. Panta acestei drepte $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \log i}\right)_C$ are valoarea de 0,11—0,12 V, ceea ce corespunde unui proces de transfer de sarcină de un electron. Un alt parametru cinetic (deosebit de important) determinat a fost ordinul de reacţie. În acest scop s-a studiat oxidarea anodică a *p*-ClA la diferite concentraţii. Din voltamogramele obţinute s-a determinat ordinul de reacţie $\nu_{p\,ClA} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log C_{p\,ClA}}\right)_{\varepsilon,\tau}$ pentru porţiunile ascendente ale maximelor de curent. Pentru toate potenţialele considerate s-a obţinut un ordin de reacţie subunitar $0 < \nu_{p\,ClA} < 1$. Această valoare subunitară pledează pentru un mecanism de reacţie radicalic.

În continuare, s-a efectuat electroliza la potenţial constant (potanţialul corespunzător maximului de oxidare E_p) a unei soluţii de $7{,}5 \cdot 10^{-2}$M *p*-ClA în 1N H_2SO_4, un timp suficient de mare pentru a fi siguri de oxidarea completă a *p*-ClA. Soluţia rezultată a fost titrată potenţiometric pentru ionul clor cu soluţie de azotat de argint. Rezultatul titrării a indicat prezenţa în soluţia complet electrolizată a unei cantităţi de aproximativ $3{,}65 \cdot 10^{-2}$M ioni de clor.

Acest lucru indică faptul că la electroliză din doi moli de *p*-ClA rezultă un mol de ioni de clor. Ţinînd seamă de parametrii cinetici determinaţi din curbele de polarizare, precum şi de rezultatele analizei potenţiometrice, se consideră că oxidarea anodică a *p*-ClA ar avea loc după următorul mecanism:



Evidenţa acestor reacţii se bazează şi pe identitatea spectrelor optice efectuate pentru soluţia de *p*-ClA în H_2SO_4, electrolizată la potenţial constant şi o soluţie autentică de 4-amino-4-clordifenilamină în 1N H_2SO_4.

Concluzii

Curbele curent-potenţial obţinute prin tehnica potenţiodinamică prezintă un singur maxim de oxidare.

Forma curbelor nu se modifică cu concentraţia *p*-ClA, cu concentraţia ionului de hidrogen şi cu temperatura; variază numai valoarea densităţii maximelor de curent.

La creşterea concentraţiei ionului de hidrogen are loc o deplasare spre valori mai pozitive a potenţialului de pic.

În toate cazurile s-a obţinut un ordin de reacţie subunitar, ceea ce pledează pentru un mecanism radicalic.

Bibliografie

1. BAIZER, M. M. Organic Electrochemistri, Marcel Dekker, inc., New York. 1973.
2. BACON, J. şi ADAMS, R., J. Am. Chem. Soc., **90**, 1968. p. 696.
3. GALUS, Z. şi ADAMS, R., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962. p. 208.
4. MIZOGUCHI, T. şi ADAMS, R. J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 3618.
5. NELSON, R. şi ADAMS, R., J. Am. Chem. Soc., 90, 1968. p. 302.
6. ADAMS R. A., Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker Inc., New York 1969.
7. CONSTANTINESCU, E. şi BRÂNZOI, V., Rev. Roumaine Chem., **23**, nr. 4, 1978, p. 527.
8. CONSTANTINESCU, E. şi BRÂNZOI, V., Rev. Roumaine Chem., **23**, nr. 5, 1978, p. 673.
9. CONSTANTINESCU, E. şi BRÂNZOI, V., Buletinul Inst. politehnic Bucureşti, seria chimie- metalurgie, **XXXIX** nr. 2, 1977.

Intrat în redacţie: 16. III. 1981

brevet

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNOR RĂŞINI INDENICE DIN FRACŢIUNI PETROLIERE

Brevet R.S.R. Nr. 72256

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea unor răşini indenice din fracţiuni petroliere, utilizate în industria de prelucrare a cauciucului.

Conform acestui procedeu se supune pirolizei fracţiunea din benzina de piroliză, cu un conţinut de 30—80% de preferinţă 40—60% substanţe polimerizabile şi un conţinut de 9—50% inden, în prezenţă de $AlCl_3$ sub formă de complecşi cu alcooli C_2—C_4, la temperaturi de 30—100°C, timp de 2—4 h.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— utilizarea $AlCl_3$ sub formă de complecşi cu alcooli permite realizarea reacţiei în fază omogenă;

— complexul catalitic imprimă polimerizării o viteză de reacţie mare;

— dozarea complexului catalitic se realizează uşor.

Dosar nr. 92063 Int. Cl²: C08 F 244/00
Data înregistrării: 09.11.1977 Titular: Combinatul Petrochimic Ploieşti — Braşi
Data publicării: 20.09.1980

SILVIA DANEȘ
FLORIN-EMILIAN DANEȘ

Regimuri de echilibru în sistem închis cu o reacție chimică

C.Z. 541.127.4

Se introduce noțiunea „regim de echilibru" pentru echilibrul chimic al unui sistem cu o singură reacție. Se demonstrează existența a cinci regimuri de echilibru — medial, stîng, drept, indiferent și degenerat — diferind atît prin forma funcției compoziției de echilibru — parametri ai sistemului cît și prin sensibilitatea compoziției de echilibru la modificările parametrilor (compoziția inițială, presiune și temperatură). Se propun relații pentru stabilirea regimului de echilibru și pentru calcularea compoziției de echilibru cînd se cunosc parametrii menționați.

The concept of "equilibrium state" is used for the chemical equilibrium of a one reaction system. Five equilibrium states are demonstrated: medial, left, right, indifferent and degenerated, which differ both in the form of the equilibrium composition function-parameters of the system, and in the sensitivity of the equilibrium composition to the parameters variation (initial composition, pressure and temperature). Equations are proposed for establishing the equilibrium state and for computing the equilibrium composition when the above mentioned parameters are known.

Вводится понятие « равновесный режим » для химического равновесия системы с одной единственной реакцией. Демонстрируется существование пяти равновесных режимов усредененный, левый, правый, безразличный и вырожденный — которые отличаются друг от друга как видом функции равновесный состав — параметры системы, так и чувствительностью равновесного состава к изменению параметров (начальный состав, давление и температура). Предлагаются уравнения для определения равновесного режима и для расчета равновесного состава когда названные параметры известны.

Regimul și problema compoziției de echilibru

În numeroase procese din industriile de transformare — chimică, metalurgică, microelectronică, a materialelor de construcții, a depoluării etc. — apar sisteme termodinamice închise și în care are loc o singură reacție chimică, iar echilibrul acesteia este practic atins [1—3]. Principala problemă legată de tehnologia unei astfel de situații o constituie determinarea compoziției de echilibru, adică stabilirea dependenței:

$$\vec{n} = \vec{n}(P, T, \vec{n^0}, \vec{\nu}) \quad (1)$$

unde P și T sînt presiunea și, respectiv, temperatura la echilibru, iar vectorii $\vec{n}$ (compoziție de echilibru), $\vec{n^0}$ (compoziție inițială) și $\vec{\nu}$ — mulțimi ordonate de N elemente cu indicii $i = 1, 2, \ldots, N$, fiecare valoare a indicelui i corespunzînd unui „component", definit prin formula chimică și prin faza în care este prezent: $\vec{n} = (n_1, n_2, \ldots n_N)$, $\vec{n^0} = (n_1^0, n_2^0, \ldots n_N^0)$, $\vec{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N)$. n_i și n_i^0 (moli) sînt cantitatea de echilibru și cea inițială de component i, iar ν_i — coeficientul stoichiometric al componentului (nul pentru inerți, negativ pentru reactanți și pozitiv pentru produșii de reacție).

Studiul unui număr de cazuri concrete a arătat [4, 5] că există modele diferite ale formei funcției $\vec{n}(P, T, \vec{n^0}, \vec{\nu})$, din punctul de vedere al numărului de soluții $\vec{n}$ posibile și al sensibilității lui $\vec{n}$ la modificarea parametrilor de intrare $\vec{n^0}$, P sau T. În această lucrare se propune introducerea denumirii „regim al echilibrului chimic" pentru tipul dependenței (1) și se urmărește să se determine:

— cîte astfel de regimuri sînt posibile;

— ce combinații ale parametrilor de intrare $\vec{n^0}$, P, T, $\vec{\nu}$ duc la stabilirea unui anumit regim;

— cum depinde numărul soluțiilor $\vec{n}$ și valoarea lor numerică de parametrii de intrare, pentru fiecare regim;

— care sînt caracteristicile regimurilor, din punctul de vedere al sensibilității variabilelor dependente n_i la modificarea variabilelor independente $\vec{n^0}$, P, t.

Ing. SILVIA DANEȘ și ing. FLORIN EMILIAN DANEȘ, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Condiții stoichiometrice și termodinamice de echilibru

Numărul de variabile independente se poate reduce de la N (anume n_i, $i \in [1, N]$ în (1)) la una singură, prin introducerea coordonatei de reacție (variabila de reacție de Donder) ξ, definită prin:

$$\xi = (n_i - n_i^0)/\nu_i, \ \forall_i, \ \nu_i \neq 0 \tag{2a}$$

ceea ce duce la:

$$n_i = n_i^0 + \xi\nu_i, \ \forall_i \in [1, N] \tag{2b}$$

și deci (1) se poate înlocui prin dependența:

$$\xi = (P, T, \vec{n^0}, \vec{\nu}) \tag{3}$$

Valoarea trebuie să îndeplinească două serii de condiții, anume cele stoichiometrice și cele termodinamice.

a. Condițiile stoichiometrice rezultă din restricțiile evidente:

$$n_i \geqslant 0, \ \forall_i \in [1, N] \tag{4a}$$

$$n_i^0 \geqslant 0, \ \forall_i \in [1, N] \tag{4b}$$

Notînd prin y toate valorile coordonatei de reacție care satisfac restricțiile (4), rezultă conform [6] din (2b; 4a; 4b):

$$y \in [y', y''] \tag{5}$$

unde y', y'' sînt valorile-limită inferioară și superioară, definite ca cele mai mici dintre rapoartele n^0/ν pentru produsele de reacție, respectiv pentru reactanți:

$$y' = -\inf\,(n_i^0/\nu_i), \ \forall_i \ , \ \nu_i > 0 \tag{6a}$$

$$y'' = \inf\,(-n_i^0/\nu_i), \ \forall_i \ , \ \nu_i < 0 \tag{6b}$$

b. Condiția termodinamică constă din minimizarea entalpiei libere totale g a sistemului, întrucît echilibrul este studiat în condiții izoterm-izobare:

$$g\,(y)_{y=\xi} = \min\ (P, T \text{ constante}) \tag{7a}$$

Uzual, condiția (7) este interpretată ca echivalentă cu:

$$\lim_{y=\xi}\left(\frac{(\partial g}{\partial y)}\right)_{P, T, \vec{n^0}} = 0 \tag{7b}$$

ceea ce este, însă, incorect, întrucît (7b) reprezintă un caz particular, și anume cel al minimului *staționar* (corespunzînd unei valori din *interiorul* intervalului de definiție al variabilei independente). Minimul poate fi, însă, și *nestaționar*, adică realizat în unul din capetele intervalului de definiție [7], iar în acest caz relația (7b) își pierde valabilitatea.

c. La cele două condiții (5, 7a) se adaugă ipotezele că g și derivatele sale de orice ordin în raport cu y sînt continue și că derivata a doua d^2g/dy^2 nu poate fi negativă. Ambele ipoteze au un sens fizic, constînd în imposibilitatea existenței unui număr finit de soluții mai mare decît 1. Pentru sisteme de reacție în care fazele reprezintă soluții ideale, Shapiro și Shapley [8] au demonstrat deja că soluția ξ a ecuației (7a), dacă există, este unică. În cazul unor faze cu abateri de la idealitate, Othmer [9] consideră posibilă apariția concomitentă a cîtorva minime pe curba $g(y)$; în acest caz, starea de echilibru a sistemului va fi descrisă de coordonatele mai multor reacții în loc de una singură, situația ieșind astfel din cadrul stabilit în acest articol.

În orice caz, combinarea celor două ipoteze menționate duce la concluzia că derivata a doua este fie nulă pe tot domeniul de definiție, fie pozitivă pe tot domeniul:

$$(d^2g/dy^2 = 0, \ \forall\, y \in [y', y'']) \cup (d^2g/dy^2 > 0, \ \forall\, y \in [y', y'']) \tag{8}$$

Condițiile a, b, c, corespunzînd relațiilor (5), (7a), respectiv (8), permit să se stabilească diferitele regimuri de echilibru posibile.

Definirea regimurilor de echilibru

În studierea variației funcției g se propune introducerea unei noi mărimi E „funcția de evoluție", mai ușor de calculat. Funcția E este definită prin:

$$E = \pi_{i=1}^{N}\,(a_i)^{\nu_i} - K \tag{9}$$

unde a_i este activitatea termodinamică a componentului i, iar K — constanta termodinamică de echilibru a reacției. Se poate arăta că:

$$\frac{dg}{dy} = RT\ \ln\left(\frac{E+K}{K}\right) \tag{10a}$$

așa încît E și dg/dy sînt concomitent negative, pozitive sau nule, și că:

$$\frac{d^2g}{dy^2} = \frac{RT}{E+K}\cdot\frac{dE}{dy} \tag{10b}$$

așa încît d^2g/dy^2 și dE/dy sînt, de asemenea, concomitent pozitive, negative sau nule.

Din relațiile (6a, 6b) se deduce:

$$y' \leqslant 0 \leqslant y''$$

așa încît pentru intervalul de definiție $[y', y'']$ există două posibilități: reducerea intervalului la un punct (I) sau echivalența sa cu o infinitate de puncte (II).

Cazul I corespunde situației:

$$y' = y'' \tag{11a}$$

ceea ce, ținînd cont de (6a, 6b), echivalează cu:

$$y' = 0 \cap y'' = 0 \tag{11b}$$

Se propune denumirea de regim „degenerat", simbol $r\cdot D$, pentru situația definită prin (11a) sau prin (11b).

Pentru regimul degenerat rezultă, din (5, 11a, 11b):

$$\xi = 0 \tag{11c}$$

dar relația (11c) nu reprezintă o condiție suficientă pentru regimul D, ci numai una necesară, întrucît coordonata de reacție la echilibru poate fi nulă (adică sistemul se află în stare de echilibru chiar în starea inițială) pentru oricare dintre regimurile descrise în continuare.

Cazul II corespunde situației:

$$y' < y'' \tag{12}$$

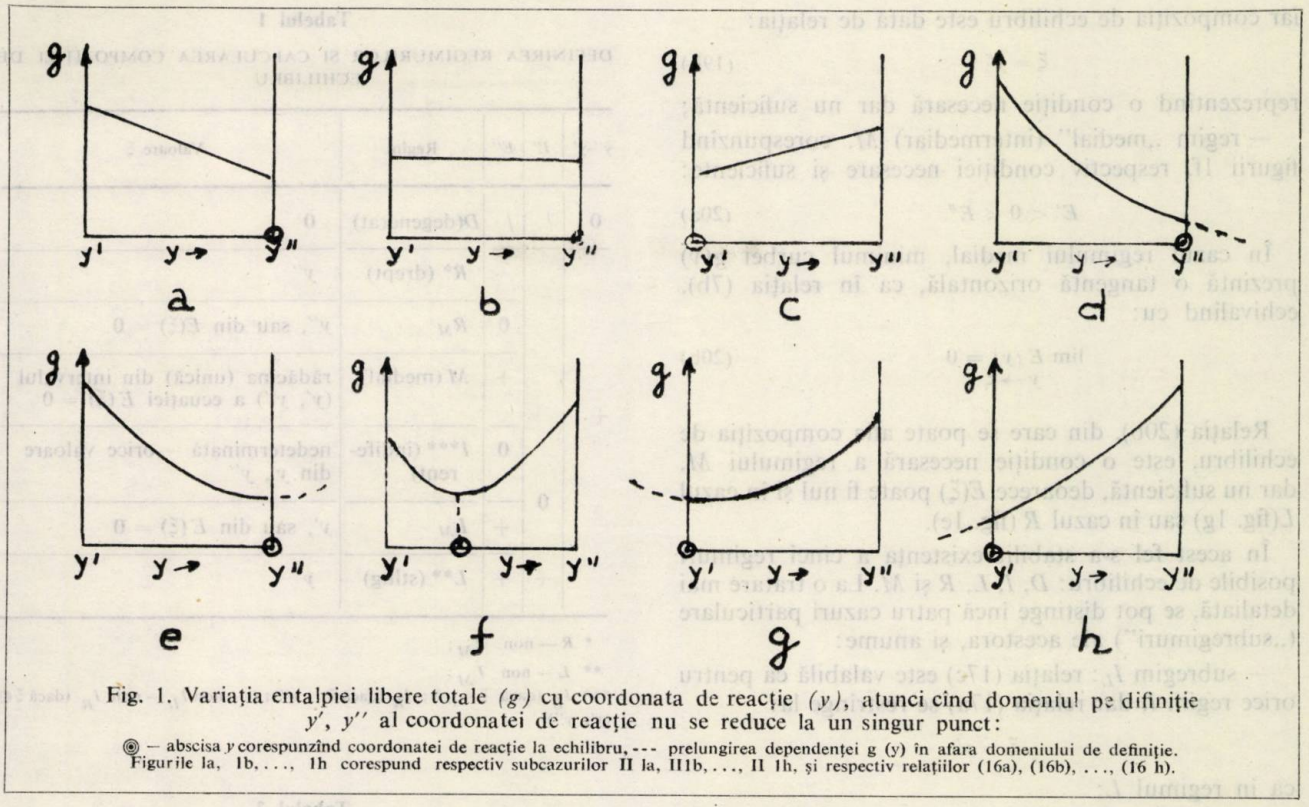


Fig. 1. Variația entalpiei libere totale *(g)* cu coordonata de reacție *(y)*, atunci cînd domeniul pe difiniție y', y'' al coordonatei de reacție nu se reduce la un singur punct:

◉ — abscisa y corespunzînd coordonatei de reacție la echilibru, --- prelungirea dependenței g (y) în afara domeniului de definiție. Figurile Ia, Ib, ..., Ih corespund respectiv subcazurilor II Ia, II1b, ..., II Ih, și respectiv relațiilor (16a), (16b), ..., (16 h).

iar conform relațiilor (8) și (10b), sînt posibile două situații:

II 1, pentru care:

$$dE/dy = 0 \tag{13a}$$

și II 2, pentru care:

$$dE/dy > 0 \tag{13b}$$

pe tot domeniul de definiție.
Introducînd notațiile:

$$E' = \lim_{y \to y'} E; \quad E'' = \lim_{y \to y''} E \tag{14}$$

relațiile (13a) din cazul II 1 și (13b) din cazul II 2 vor fi echivalente cu:

$$E' = E'' \tag{15a}$$

$$E' < E'' \tag{15b}$$

După semnul mărimilor E' și E'', se pot distinge următoarele cazuri:

II 1a:	$E' = E'' < 0$	(16a)
II 1b:	$E' = E'' = 0$	(16b)
II 1c:	$E' = E'' > 0$	(16c)
II 2d:	$E' < E'' < 0$	(16d)
II 2e:	$E' < E'' = 0$	(16e)
II 2f:	$E' < 0 < E''$	(16f)
II 2g:	$0 = E' < E''$	(16g)
II 2h:	$0 < E' < E''$	(16h)

Avînd în vedere că E' și E'' au același semn cu panta curbei $g(y)$ la $y = y'$ și respectiv la $y = y''$, rezultă din relațiile (15a, b), (16a ÷ h) că în cazul II (relația (12)) pot exista 8 tipuri de dependențe $g(y)$, ce corespund subcazurilor II 1a ÷ 2h și, respectiv, relațiilor (16a ÷ h), tipuri prezentate în figurile 1a ÷ h.

În subcazul II 1b, întregul interval de definiție satisface condiția de minim, existînd astfel o infinitate de soluții:

$$\xi = y' \ldots y'' \tag{17a}$$

situație pentru care se propune denumirea de regim „indiferent", simbol *r.I.* În acest regim:

$$E = 0, \forall y \in [y', y''] \tag{17b}$$

relația (17b) fiind condiția necesară și suficientă pentru definirea acestui regim. Relația (17b) echivalează cu:

$$E' = 0 \cap E'' = 0 \tag{17c}$$

Pentru regimurile non-*D* (adică $y' < y''$, conform relației (12)) și non-I (pentru care E nu este nul pe tot intervalul de definiție) se disting trei posibilități principale:

— regim „stîng" *L*, ca în figurile 1c, 1g, 1h, la care condiția de minim al entalpiei libere este realizată numai în extremitatea stîngă a intervalului de definiție, adică:

$$\xi = y' \tag{18a}$$

Din relațiile (16) rezultă condiția necesară și suficientă pentru realizarea regimului L:

$$0 \leqslant E' \cap 0 < E'' \tag{18b}$$

în timp ce condiția (18a) este necesară dar nu suficientă;

— regim „drept" *R*, ca în figurile 1a, 1d, 1e, 1a care entalpia liberă este minimă numai în extremitatea dreaptă a intervalului de definiție. Condiția necesară și suficientă pentru realizarea regimului drept este:

$$E' < 0 \cap E'' \leqslant 0 \tag{19a}$$

iar compoziția de echilibru este dată de relația:

$$\xi = y'' \tag{19b}$$

reprezentînd o condiție necesară dar nu suficientă;

— regim „medial" (intermediar) M, corespunzînd figurii 1f, respectiv condiției necesare și suficiente:

$$E' < 0 < E'' \tag{20a}$$

În cazul regimului medial, minimul curbei $g(y)$ prezintă o tangentă orizontală, ca în relația (7b), echivalînd cu:

$$\lim_{y \to \xi} E(y) = 0 \tag{20b}$$

Relația (20b), din care se poate afla compoziția de echilibru, este o condiție necesară a regimului M, dar nu suficientă, deoarece $E(\xi)$ poate fi nul și în cazul L(fig. 1g) sau în cazul R (fig. 1e).

În acest fel s-a stabilit existența a cinci regimuri posibile de echilibru: D, I, L, R și M. La o tratare mai detaliată, se pot distinge încă patru cazuri particulare („subregimuri") ale acestora, și anume:

— subregim I_L: relația (17c) este valabilă ca pentru orice regim I, dar relația (17a) se restrînge la:

$$\xi = y'$$

ca în regimul L;

— subregim I_R, pentru care este valabilă relația (17c), în timp ce (17a) se restrînge la:

$$\xi = y''$$

ca în regimul R;

— subregim L_M, pentru care este valabilă relația (18a) a regimului L, în timp ce relația (18b) de definiție a acestuia se restrînge la:

$$0 = E' \leqslant E''$$

așa încît:

$$E(\xi) = 0$$

ca la regimul M;

— subregim R_M, pentru care rămîne valabilă relația (19b) a regimului R, dar relația (19a) de definire a acestuia se restrînge la:

$$E' < E'' = 0$$

așa încît:

$$E(\xi) = 0$$

ca la regimul M.

În tabelul 1 se prezintă relațiile ce definesc regimurile (și două dintre subregimurile) de echilibru, în funcție de semnul mărimilor: $y''-y'$, E'' și E' și modul de calcul al coordonatei de reacție la echilibru, pentru fiecare regim.

Tabelul 1

DEFINIREA REGIMURILOR ȘI CALCULAREA COMPOZIȚIEI DE ECHILIBRU

$y''-y'$	E'	E''	Regim	Valoare ξ
0	/	/	D(degenerat)	0
+	−	−	R^* (drept)	y''
		0	R_M	y'', sau din $E(\xi) = 0$
		+	M (medial)	rădăcina (unică) din intervalul (y', y'') a ecuației $E(\xi) = 0$
	0	0	I^{***} (indiferent)	nedeterminată — orice valoare din y', y''
		+	L_M	y', sau din $E(\xi) = 0$
	+	+	L^{**} (sting)	y'

* R — non R_M;

** L — non L_M;

*** I_L (dacă $\xi = y'$); I_R (dacă $\xi = y''$); I — non I_L — non I_R (dacă $\xi \in (y', y'')$)

Tabelul 2

ECHILIBRUL DESCOMPUNERII CARBONULUI DE CALCIU: DATE INIȚIALE

Exemplul nr.	1	2	3	4	5	6	7
n_1^0	0	1	1	1	1	1	1
n_2^0	0	2	2	2	2	2	2
n_3^0	3	3	3	3	3	3	3
n_4^0	4	0	0	0	4	1,5	0,25
P, atm	2	0,5	1	2	2	2	2

Exemple de calcul

Se consideră sistemul cu $N = 4$ componenți, avînd indicii 1 — $CaCO_3$, 2 — CaO, 3 — CO_2 și 4 — N_2, în care are loc reacția $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (așa încît $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$ și $\nu_4 = 0$) la 882°C — temperatură la care constanta de echilibru este K = = 1 atm. Atît $CaCO_3$, cît și CaO sînt faze solide pure (monocomponente) distincte, iar CO_2 și N_2 formează un amestec ideal de gaze perfecte. Se cere compoziția de echilibru, pentru valorile compoziției inițiale și ale presiunii de echilibru din tabelul 2, unde n_i^0 se exprimă în moli.

Se obține, notînd cu a_i — activitatea componentului I: $a_1 = 1$, $a_2 = 1$, $n_3 = n_3^0 + y$, $n_4 = n_4^0$, $a_3 = n_3 P/(n_3 + n_4)$

de unde: $a_3 = (n_3^0 + y)P/(n_3^0 + n_4^0 + y)$. Pentru coordonatele limită de reacție — rezultă:

$$y' = -\inf(n_2^0, n_3^0); \quad y'' = n_1^0$$

iar pentru funcția E : $E = a_2 a_3/a_1 - K$

sau:

$$E = (n_3^0 + y)\, P/(n_3^0 + n_4^0 + y) - 1,$$

Tabelul 3

CARACTERISTICI PENTRU EXEMPLELE DIN TABELUL 2

Exemplul nr.	1	2	3	4	5	6	7
y', mol	0	−2	−2	−2	−2	−2	−2
y'', mol	0	1	1	1	1	1	1
caz E'	/	a	a	a	c	c	c
valoare E', atm	/	−0,5	0	1	−0,6	−0,2	0,6
E'', atm	/	−0,5	0	1	0	0,6	0,88

Tabelul 4

REGIM ŞI COMPOZIŢIE DE ECHILIBRU, LA DESCOMPUNEREA $CaCO_3$

Exemplul nr.	1	2	3	4	5	6	7
regim	D	R	I	L	R_M	M	L
ξ, mol	0	1	[−2...1]	−2	1	−1,5	−2
n_1, mol	0	0	[0...3]	3	0	2,5	3
n_2, mol	0	3	[2...3]	0	3	0,5	0
n_3, mol	3	4	[3...4]	1	4	1,5	1

aşa că:

$$E' = P - 1 \text{ dacă } n_4^0 = 0 \text{ (cazul a)}$$

$$E' = 0 \text{ dacă } n_4^0 > 0 \text{ iar } n_3^0 \leqslant n_2^0 \text{ (cazul b)}$$

$$E' = (n_3^0 - n_2^0)\, P/(n_3^0 + n_4^0 - n_2^0) - 1, \text{ dacă } n_4^0 > 0 \text{ iar } n_3^0 > n$$

(cazul c)

în timp ce:

$$E'' = (n_3^0 + n_1^0)\, P/(n_3^0 + n_4^0 + n_1^0) - 1.$$

Cu aceste relaţii se calculează succesiv y', y'', E' şi E'' pentru cele 7 exemple. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Utilizînd diferenţa $y'' - y'$ şi valorile E', E'' calculate, se deduc regimurile de echilibru cu ajutorul tabelului 1 şi se calculează ξ conform aceluiaşi tabel, apoi: $n_1 = n_1^0 - \xi$, $n_2 = n_2^0 + \xi$ şi $n_3 = n_3^0 + \xi$.

Pentru regimul M, ecuaţia de echilibru E = 0 devine:

$$(n_3^0 + \xi)\, P/(n_3^0 + n_4^0 + \xi) - K = 0, \text{ de unde } (K = 1):$$

$$\xi = -n_3^0 + n_4^0/(P - 1)$$

Compoziţiile de echilibru sînt prezentate în tabelul 4.

Discuţii

1. Cele cinci regimuri puse în evidenţă diferă nu numai din punctul de vedere al metodei de determinare a compoziţiei de echilibru, ci şi din cel al sensibilităţii compoziţiei la variaţia diferiţilor parametri. Deşi problema sensibilităţii este relativ complexă, pot fi deduse simplu cîteva deosebiri, şi anume:

— Modificările de temperatură sau de presiune duc la variaţii ale compoziţiei de echilibru: nule în cazul regimurilor D, L — non L_M şi R — non R_M, dar nenule finite în cazul regimului M. Pentru regimurile L_M şi R_M, efectul depinde de sensul modificării, fiind nul pentru modificări de un anumit sens (de exemplu, pentru creşteri ale temperaturii la reacţii exoterme în regim L_M sau endoterme în regim R_M) şi finit nenul pentru modificări în celălalt sens posibil: scăderile temperaturii la reacţii exoterme în regim R_M sau endoterme în regim L_M duc la modificări nu numai ale compoziţiei de echilibru, ci şi ale regimului, care devine M.

În cazul regimului I sensibilitatea compoziţiei de echilibru la presiune sau la temperatură este infinită; astfel, o scădere infimă a temperaturii la reacţii exoterme sau o creştere infimă a temperaturii la reacţii endoterme modifică regimul din I în R, iar variaţiile de sens contrar îl modifică din I în L; modificările menţionate duc, în general, la variaţii finite ale compoziţiei, cu excepţia subregimului I_L (atunci cînd creşterea infinitezimală δT a temperaturii şi efectul termic izobar $\Delta^r H$ al reacţiei au semne contrare) şi a subregimului I_R (atunci cînd δT şi $\Delta^r H$ au acelaşi semn). În ultimele două cazuri sensibilitatea $\partial\xi/\partial T$ este nulă, în timp ce altfel sensibilitatea este infinită (cu semnul produsului $\delta T \cdot \Delta^r H$).

— Modificările cantităţilor iniţiale n_i^0 duc la modificări ale ξ nule pentru regimurile I, D (cu excepţia cazului cînd variază concomitent *toate* cantităţile n_i^0 care iniţial erau nule), L—non L_M şi R—non R_M. Raportul $\delta\xi/\delta n_i^0$ este finit nenul pentru regimul M. Pentru subregimurile L_M sau R_M, sensibilitatea $\delta\xi/\delta n_i^0$ depinde de sensul variaţiei δn_i^0 şi de coeficientul stoichiometric ν_i.

Efectele citate ilustrează diferenţele profunde între regimurile de echilibru.

2. Modelul cu cinci regimuri de echilibru propus în această lucrare are drept consecinţă o strategie în două etape a rezolvării problemei compoziţiei de echilibru: determinarea regimului ca primă etapă şi determinarea ξ (şi ca urmare determinarea cantităţilor de echilibru, n_i) în a doua etapă, determinarea ξ avînd loc prin metode diferite de la un regim la altul.

3. Nu pentru orice reacţie — caracterizată prin natura componenţilor şi a inerţilor — sînt posibile toate cele cinci regimuri de echilibru (ca, în exemplul din § 4). Cu excepţia regimului D, realizabil întotdeauna (şi anume atunci cînd cel puţin un reactant şi cel puţin un produs de reacţie sînt absente în starea iniţială a sistemului), celelalte regimuri pot fi atinse numai în anumite sisteme.

Astfel, în reacţiile omogene este realizabil numai regimul M, iar în acele reacţii eterogene la care toţi participanţii la reacţie sînt substanţe pure sînt reali-

zabile numai regimurile L, I sau R. În alte reacţii eterogene sînt realizabile numai regimurile L, M şi R sau numai L şi M, sau numai L şi R; în sfîrşit, în unele reacţii eterogene sînt realizabile toate regimurile L, M, I şi R.

O analiză similară cu cea din această lucrare este efectuată de Heidemann [10] pe baza regulii fazelor a lui Gibbs. O astfel de tratare este, însă, incompletă şi adesea duce la rezultate eronate, deoarece nu ţine cont de raporturile dintre cantităţile iniţiale de participanţi la reacţie.

Într-adevăr, din regula fazelor se deduce că regimul M este realizabil numai dacă diferenţa $N_{Cj} = N - M$ între numărul de componenţi (N) şi cel de faze (M) este pozitivă, iar regimul I — numai dacă această diferenţă este nulă. Se pot, însă, găsi uşor contraexemple; astfel, în sistemul format din componenţii $NaHCO_3$, Na_2CO_3, CO_2 şi H_2O, cu $N = 4$ şi $M = 3$ (două faze solide pure şi una gazoasă), diferenţa $N - M$ este pozitivă, dar dacă $n^0_{CO_2} = n^0_{H_2O}$ în acest sistem sînt realizabile doar regimurile I, L sau R (desigur, împreună cu D), dar nicidecum regimul M, care părea posibil din analiza efectuată numai pe baza regulii fazelor.

4. În cazul sistemelor cu mai multe reacţii chimice, o tratare analogă a problemei compoziţiei de echilibru este posibilă dar survin complicaţii de natură, în special, calitativă: valorile-limită y'_j şi y''_j al ereacţiei cu numărul j sînt determinate nu numai de cantităţile iniţiale ale participanţilor la reacţia j, ci şi de cantităţile iniţiale ale altor componenţi care participă la vreuna din reacţiile sistemului. Necesitatea unei astfel de analize este însă stringentă, deoarece pînă în prezent nu există metode de calcul ale compoziţiei de echilibru în sisteme cu mai multe reacţii, decît pentru cazuri particulare, şi anume: sistem omogen [11], sistem constînd dintr-o fază omogenă şi una sau mai multe faze monocomponente [12], sistem compus din mai multe soluţii ideale [8].

Concluzii

1. Pentru echilibrul sistemelor închise cu o reacţie chimică, se dovedeşte relevant conceptul de „regim al echilibrului" introdus în această lucrare, prin faptul că fiecărui regim îi corespunde o altă modalitate de a calcula compoziţia de echilibru, ca şi un alt tip de sensibilitate a compoziţiei de echilibru la modificările condiţiilor fizice şi ale compoziţiei iniţiale.

2. A fost stabilită existenţa a cinci regimuri de echilibru posibile, pe baza restricţiilor stoichiometrice, a condiţiei termodinamice de minimizare a potenţialului termodinamic şi a unor ipoteze suplimentare de convexitate a dependenţei $g(y)$ a potenţialului termodinamic în funcţie de coordonata de reacţie. Într-un singur regim — cel medial M — echilibrul chimic corespunde anulării entalpiei libere de reacţie $\Delta^r G$ (reprezentînd derivata dg/dy), conform prevederilor tratării clasice a problemei echilibrului chimic. Regimurile stîng L şi drept R corespund unui minim *nestaţionar* al potenţialului termodinamic, la care $dg/dy \neq 0$, minim situat la extremitatea stîngă, respectiv cea dreaptă a domeniului de compoziţii admisibil din punct de vedere stoichiometric. Pentru regimul indiferent I există o infinitate de soluţii, iar pentru cel degenerat D soluţia (compoziţia de echilibru identică cu cea iniţială) nu este sensibilă la modificările parametrilor echilibrului. O analiză mai precisă stabileşte existenţa cîtorva subregimuri cu caracter intermediar.

3. Se propune o strategie de calcul al compoziţiei de echilibru în două etape: a) stabilirea regimului şi b) calcularea compoziţiei de echilibru, prin metode specifice fiecărui regim. Pentru prima etapă se dă o metodă bazată pe calcularea coordonatelor — limită de reacţie şi a valorilor unei funcţii de echilibru $E = \pi(a_i)^{\nu_i} - K$, depinzînd de activitatea a_i şi coeficientul stoichiometric ν_i ale fiecărui component, ca şi de constanta de echilibru K. Pentru a doua etapă se utilizează relaţiile de calcul al coordonatei de reacţie, formulate în lucrare.

Bibliografie

1. SĂNDULESCU, D. „Chimie fizică", Ed. ştiinţifică enciclopedică, Bucureşti, 1979, cap. 5. 15.
2. KARAPÉTIANTZ, M. „Initiation à la théorie des phénomènes chimiques" cap. 3, Ed. Mir, Moscova, 1978.
3. ZHUKHOVITSKII A. A. şi SHVARTAMANN, L.A., Fizicheskaya khimiya dlya studentov metallurgicheskikh vuzov", cap. 3, Ed. Metallurgiya, Moscova, 1976.
4. AKOPIAN, A. „Termodinamica chimică", cap. 11.3, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1968.
5. DANEŞ, F., DANEŞ, S. şi PETRESCU, V. „Chimie fizică. Termodinamică chimică" ed. 2, cap. 12. 3, I. P. B., Bucureşti, 1980.
6. STERNBERG, S. şi DANEŞ, F. „Termodinamica chimică aplicată", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti 1978, p. 383.
7. BAL, L. „Analiză matematică", Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1971, p. 101.
8. SHAPIRO, N. SHAPLEY, L, J. Soc. Ind. Appl. Math., 13, 1965, p. 353
9. OTHMER, H., Chem. Engng., Sci., 31, 1976, p. 993
10. HEIDEMAN, R., Chem. Engng. Sci., 33, 1978, p. 1517
11. ZELEZNIK, F. şi GORDON, S., Ind. Eng. Chem., 60, nr, 6, 1968, p. 27
12. VAN ZEGGEREN, F şi STORENS, „The Computation of Chemical Equilibria", University Press, Cambridge, 1970.

Intrat în redacţie: 18. VI. 1981

DOREL RADU

Dependența unghiurilor caracteristice stării vitroase de structura electronică a elementelor componente

C.Z. 666.1.541.6

Pornind de la faptul că unghiurile stabilite între formatorul de rețea și elementul din punți reprezintă o măsură a stabilității sticlelor, în acest articol se corelează posibilitatea de formare a structurilor vitroase cu structura electronică a elementelor componente. Plecînd de la considerentul că structura electronică a elementelor este, în ultimă analiză, răspunzătoare de formarea structurilor caracteristice stării vitroase se corelează valorile unghiurilor dintre legăturile chimice cu gradul de hibridizare și locul în tabelul periodic al elementelor susceptibile de a forma sticle.

The possibility of glass structures formation is correlated with the electronic structure of the components, starting from the fact that the angles between the network shaper and the bridges element represent a measure of the glass stability. Assuming that, eventually the electronic structure of the elements is responsible for the formation of the structures characteristic of the glass state, the values of the angles between the chemical bonds are correlated with the crossing degree and the place in the periodic system of the elements liable to form glasees.

Исходя из факта, что углы установленные между формирователен решётки и мостиковым элементом представляют собой меру устойчивости стекол, в данной статье сопоставляется возможность образования стекловатых структур с электронной структурой составляыщих элементов. На основе соображения, что электронная структура элементов является в конечном счёте ответственной за образованием структур характерных для стекловатого состояния, коорелируются величина углов между химическими связиами со степенью гибридизации и положением элементов, которые могут образовать стекла, в периодической таблице.

Structura chimică a sticlei poate fi studiată la nivel atomic sau/și la nivelul speciilor polimere (molecular). În ultimii ani acest al doilea mod de abordare a condus la o serie de clarificări [1], precum și la obținerea unor corelații cantitative între distribuția polimerilor, considerată ca parametru structural al stării vitroase, și proprietățile acesteia [2—4].

La nivel atomic rezultatele actuale se păstrează la nivel calitativ sau, cel mult, semicantitativ empiric.

Descrierea structurii vitroase la nivel atomic impune luarea în considerare a structurii electronice a atomilor constitutivi. Dată fiind complexitatea problemei, referirile care se vor face aici au ca obiect sticle simple în care formatorul de rețea F determină apariția unităților structurale, iar elementul din punți, P, este oxigenul.

Dr. ing. DOREL RADU, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Dependența unghiurilor caracteristice structurii vitroase de structura electronică a elementelor componente

La calcularea valorilor unghiurilor caracteristice structurii vitroase — atît în cadrul unității structurale, $\widehat{PFP}$, cît și între două astfel de unități structurale care se leagă pentru a forma o punte, $\widehat{FPF}$ — trebuie să se țină cont de specificul structurii electronice a elementelor angajate în legăturile chimice respective.

În accepția clasică, o serie de caracteristici ale elementelor participante la legătura chimică pot fi corelate cu valorile unghiurilor dintre legăturile chimice stabilite. Dintre acestea, pot fi amintite: electronegativitatea, efectele de masă, cîmpul electrostatic etc. În realitate, corelarea valorilor unghiurilor de legătură cu un singur astfel de parametru este destul de slabă. Pentru ilustrare se prezintă în figura 1 variația unghiurilor din punțile unor sticle oxidice în funcție de procentul de caracter ionic al legăturii $F—O$. Se observă că cel mult se pot evidenția două

regiuni care să delimiteze formatorii de rețea cu număr de coordinare (*N. C.*) egal cu 4, de aceea cu număr de coordinare mai mic.

Luarea în considerare a structurii electronice a elementelor poate furniza informații mai precise.

Pentru elemente reprezentative, care participă la formarea legăturilor chimice cu orbitali *s* și *p*, funcția de undă ψ_x a orbitalului de legătură rezultat în urma unei hibridizări sp^x (unde x este gradul de hibridizare) se scrie [5]:

$$\psi_x = \frac{\psi_S + \sqrt{x}\ \psi_p}{\sqrt{1+x}} \tag{1}$$

În cazul în care la legătura chimică participă și orbitali *d*, funcția de undă $\psi_{x_1x_2}$ a orbitalului de legătură rezultat în urma unei hibridizări $d^{x_1}\ sp^{x_2}$ se scrie:

$$\psi_{x_1x_2} = \frac{\sqrt{x_1}\,\psi_d + \psi_S + \sqrt{x_2}\,\psi_p}{\sqrt{1+x_1+x_2}} \tag{2}$$

În relațiile (1) și (2), ψ_i definește funcția de undă a orbitalului *i*.

După cum este cunoscut pentru unghiul format între doi orbitali caracterizați, în cazul general, de grade de hibridizare diferite (x și, respectiv, y), U_{xy}, se scrie:

$$\cos U_{xy} = -\frac{1}{\sqrt{xy}} \tag{3}$$

În cazul hibridizării simetrice, $x = y$, în care ipoteză se prezintă în figura 2 variația unghiului dintre orbitali în funcție de tipul de hibridizare al lor, sp^x; graficul de dependență a fost construit cunoscînd valorile unghiurilor de legătură dintre orbitali pentru $x = 1; 2; 3$ și urmează a fi utilizat în continuare.

2. Unghiuri caracteristice unităților structurale în sticle oxidice simple

Sticlele oxidice simple prezintă o structură bi- sau tridimensională, după cum numărul de coordinare a lui *F* în raport cu oxigenul este 3 sau 4 [1, 6], în funcție de structura electronică a lui *F*. Poliedrele de coordinare caracteristice pentru cele două cazuri, sînt: triunghiul sau piramida trigonală și, respectiv, tetraedrul (regulat sau neregulat). Pentru a forma astfel de poliedre de coordinare, *F* trebuie să prezinte în

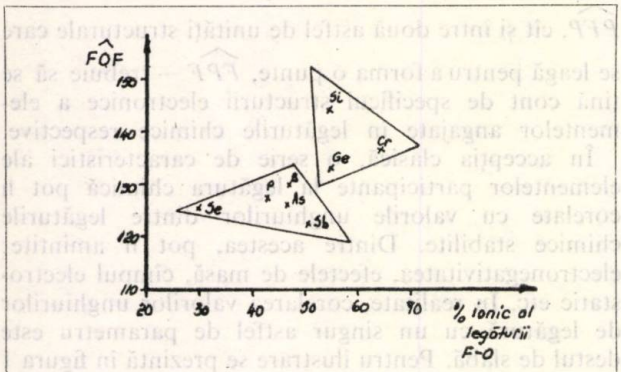


Fig. 1. Variația valorilor unghiurilor din punți $(\widehat{FOF})$ cu ponderea caracterului ionic al legăturii *F—O*.

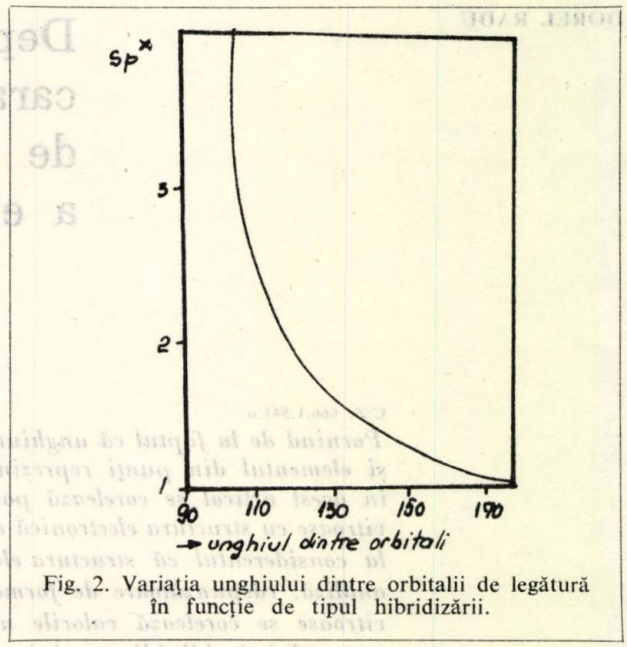


Fig. 2. Variația unghiului dintre orbitalii de legătură în funcție de tipul hibridizării.

stratul de valență orbitali care pot să sufere hibridizări, după cum urmează [7, 8]:

— pentru N.C. = 3: sp^2, dp^2, ds^2, d^2s, d^2p etc;

— pentru N.C. = 4: sp^3, d^3s, d^2sp, d^3p, dp^3, d^2sp etc.

Se observă că rolul de formator al unităților structurale caracteristice structurii vitroase îl pot avea pe lîngă elementele reprezentative (*Si*, *P*, *B* etc.) și unele elemente tranziționale. În acest sens, în tabelul 1 sînt prezentate o serie de elemente tranziționale care, conform structurii lor electronice, au posibilitatea de a conduce la sticle oxidice. Majoritatea acestor sticle au fost obținute — în condiții diferite — după cum o atestă datele din literatură [1, 9—11].

Tabelul 1

Elementul	Structura electronică	Tipul de hibridizare (probabilă)	Formula sticlei	Sursa bibliografică
Ru	(Kr) $4d^75s^1$	d^3s	RuO_2	[11]
Gd	(Xe) $4f^75d^1ds^2$	$ds^2(dsp)$	Gd_2O_3	[1]
Lu	(Xe) $4f^{14}5d^1ds^2$	$ds^2(dsp)$	Lu_2O_3	[1]
Sc	(Ar) $3d^14s^2$	$ds^2(dsp)$	Sc_2O_3	[1]
Y	(Kr) $4d^15s^2$	$ds^2(dsp)$	Y_2O_3	[1]
La	(Xe) $5d^16s^2$	$ds^2(dsp)$	La_2O_3	[1]
Zr	(Kr) $4d^25s^2$	$d^3s(d^2sp)$	ZrO_2	—
Hf	(Xe) $5d^26s^2$	$d^3s(d^2sp)$?	HfO_2?	—
V	(Ar) $3d^34s^2$	(d^3s)?	V_2O_5	[9]
Te	(Kr) $4d^{10}5s^25p^4$	(sp^2, dsp^2)?	TeO_2	[9]
Cd	(Kr) $4d^{10}5s^2$	(dsp^2)?	CdO	[10]
Tl	(Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	sp^2	Tl_2O_3	—

În cazul în care N.C. = 3, unghiurile teoretice limită între orbitalii ce formează poliedrul de coordinare sînt: 120° (cazul triunghiului plan) și 90° (cazul piramidei trigonale). Cînd N.C. = 4, unghiurile au valoarea teoretică de circa 109,5°. Cu toate acestea, pentru majoritatea sticlelor oxidice se înregistrează alte valori pentru $\widehat{OFO}$, după cum o atestă și datele prezentate în tabelul 2. O explicație poate fi formulată ținînd cont de structura electronică a lui *F*. Pentru claritate, referirile se vor face asupra formatorilor de rețea, care sînt elemente reprezentative, dar în același sens discuția poate fi extinsă și asupra elementelor tranziționale.

Pentru aceasta, se corelează gradul de hibridizare al orbitalilor de tip sp^x ai lui *F* cu poziția acestuia în tabelul periodic.

Astfel, în grupă, cu creșterea numărului cuantic principal, *n*, se înregistrează o creștere a barierei de potențial între orbitalii *ns* și *np* și este de așteptat ca participarea electronilor de pe orbitalii *ns*, la formarea de orbitali hibridizați sp^x, să fie, în același sens tot mai mică. Această afirmație este sprijinită atît de măsurători directe, cît și de rezultate indirecte. Astfel, în grupa a treia principală diferența de energie între orbitalii 3*s* și 3*p* (de la *B* la *In*) este de: 0,002; 0,014; 0,1; 0,2 (în eV) [8, 12]. În grupa a patra principală, localizarea tot mai puternică a electronilor de pe orbitalii *ns* este demonstrată de faptul că pentru Si compușii de tipul SiO, SiS sînt instabili, pentru ca Pb să formeze astfel de combinații deosebit de stabile [8]. Urmarea imediată a localizării tot mai puternice a electronilor *ns* ai lui *F* este aceea că ponderea electronilor de pe orbitalii *np* crește, deci și *x*. În consecință, odată cu creșterea lui *x* — conform graficului din figura 2 — are loc o scădere a unghiului $\widehat{OFO}$ dintre orbitali (ceea ce explică și datele prezentate în tabelul 2 pentru elemente *F* din grupa a cincea principală).

Tabelul 2

Sticla	P_2O_5	As_2O_3	Sb_2O_3
$\widehat{O-F-O}$	101,5°	98°(100)°	91° și 99°
Sursa bibliografică	[1]	[8]	[8]

Aceeași tendință de a se trece de la hibridizarea sp^3 a orbitalilor lui *F* la hibridizarea p^3 se observă și cînd *F* parcurge perioada în sensul creșterii lui *Z* (numărul atomic). Explicația constă în creșterea stabilității electronilor de pe orbitalii *ns*, datorită creșterii sarcinii nucleare pe măsură ce *Z* crește. Astfel, valoarea teoretică de 109,5° nu se regăsește practic decît pentru unghiul $\widehat{O-Si-O}$ din sticla de silice, cînd *F* este din perioada a patra, pentru $\widehat{O-Ge-O}$ valoarea este de peste 100°, pentru $\widehat{O-As-O}$ este de 100°, iar pentru $\widehat{O-Sb-O}$ se înregistrează două valori (91 și 99°) în sticlele oxidice respective, ceea ce era, în contextul arătat, de așteptat.

Consecința scăderii valorilor unghiului $\widehat{O-F-O}$ în grupă și în perioadă spre valoarea-limită inferioară este aceea a scăderii probabilității de formare a unităților structurale respective din cauza scăderii stabilității energetice în același sens (intervin împiedicări sterice, efecte de repulsie masică, electrică etc.). În acest sens nu este de așteptat o sticlă oxidică a In, deoarece pentru *B*, care este înaintea In în grupa a treia, în sticla de B_2O_3, $\widehat{O-B-O} = 92{,}8°$. În conformitate cu cele arătate, într-o sticlă In_2O_3, $\widehat{O-In-O}$ ar trebui să fie cel mult egal cu 90°, fapt puțin probabil. Un raționament similar indică o sticlă de SO_2 ca probabilă.

În cazul în care în componența sticlei apare un al treilea element, cu rol de modificator de rețea, hibridizarea orbitalilor formatorului de rețea nu mai este simetrică, iar unghiurile dintre ei sînt diferite. Valoarea medie a acestor unghiuri corespunde, însă, aceleia care caracterizează hibridizarea simetrică. Acest rezultat prevăzut de teoria hibridizării [5] este bine verificat și în cazul unor sticle oxidice, după cum reiese din tabelul 3 [1].

Tabelul 3

Compusul	$\widehat{O-Si-Op}$	$\widehat{O-Si-Onp}$	Unghiul mediu
$Na_2Si_2O_9$	105,4°	113°	109,2°
$Na_2Si_2O_9$	105°	115°	110°
$Na_2Si_2O_5$	103°	117°	110°
$Na_2P_2O_6$	101,5°	118°	109,7°
SeO_2	126°	90±2	108°±1

3. Unghiurile caracteristice punților în sticlele oxidice

În spiritul teoriei legăturilor de valență, structura sticlelor oxidice este caracterizată de legături chimice la care participă orbitali hibridizați sp^x ai lui *F* (cînd acesta este element reprezentativ) și orbitali hibridizați sp^y ai oxigenului (care are structura electronică [He] $2s^22p^4$).

Calculul a indicat pentru unghiurile din punți valori-limită posibile de 109,5 și 180°, ceea ce corespunde tipurilor de hibridizare sp^3 și *sp* pentru orbitalii oxigenului. În același timp, valoarea medie a unghiului din punți indică o hibridizare cuprinsă între sp^2 și *sp* [1].

În același timp, deoarece *F* prezintă orbitali $(n-1)d$ liberi în stratul de valență, iar oxigenul are orbitali cu electroni neparticipanți, are loc o interacțiune donor — acceptor de tip π ($p \rightarrow d$), care se suprapune peste legătura σ, *F*—*O*. Această interacțiune suplimentară tinde să mărească unghiul $\widehat{F-O-F}$ din punți.

În grupă, interacțiunea π a electronilor neparticipanți ai oxigenului cu orbitali *d* liberi ai lui *F* scade pe măsură ce crește *Z* pentru formatorul de rețea, deoarece în același sens crește energia orbitalilor *d*,

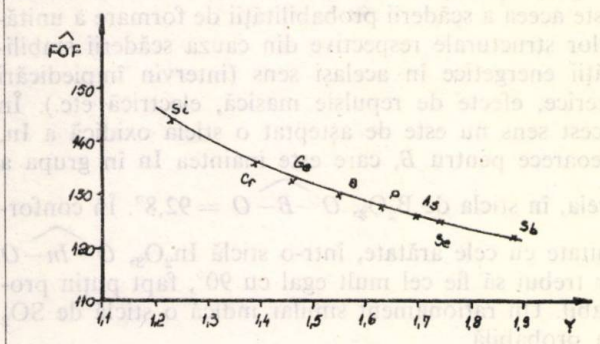


Fig. 3. Dependența valorilor unghiurilor din punți de gradul de hibridizare al orbitalilor de legătură.

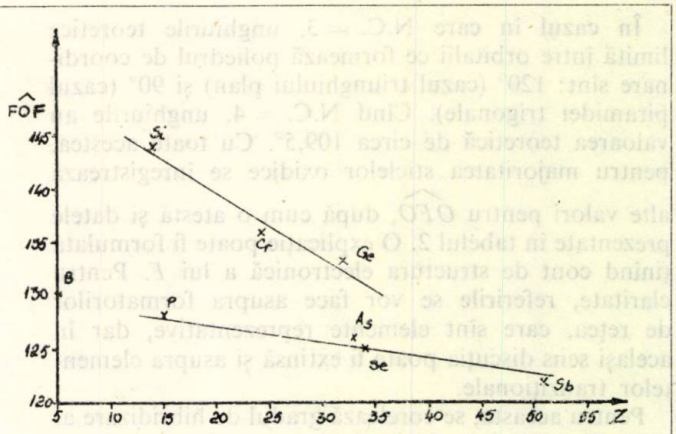


Fig. 5. Dependența valorilor unghiurilor din punți de numărul atomic al elementului formator de rețea.

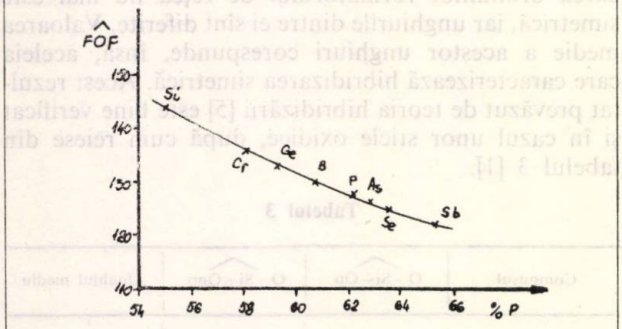


Fig. 4. Corelarea valorilor unghiurilor din punți cu ponderea orbitalilor p, în cadrul orbitalilor de legătură.

deci și bariera de energie care trebuie depășită pentru a se realiza un transfer electronic (parțial) $p \rightarrow d$.

Conform cu datele prezentate în literatură pentru unghiurile din punțile de tip $F-O-F$ [1, 8, 12] și ținînd cont de graficul din figura 2, s-a reprezentat în figura 3 dependența între gradul de hibridizare y al oxigenului și unghiul $\widehat{F-O-F}$. (A fost inclus aici și compusul Cr_2O_3, care, deși are structura asemănătoare cu a sticlei de silice, are unghiul $\widehat{Cr-O-Cr}$ de 136° [8] — nu se cunoaște sigur sub formă vitroasă).

Graficul din figura 3 a permis trasarea graficului din figura 4, în care se prezintă corelația unghiului din punțile sticlelor oxidice cu procentul de caracter p al orbitalilor oxigenului care participă la legătura chimică $F-O$. Se observă că odată cu creșterea procentului de orbital p al orbitalului de legătură are loc scăderea unghiului $\widehat{F-O-F}$ ceea ce micșorează stabilitatea structurii vitroase. Apropierea valorilor unghiurilor $\widehat{F-O-F}$ de valoarea-limită inferioară face ca legarea unităților structurale doar prin vîrfuri să fie mai puțin probabilă. Acest rezultat este în concordanță cu datele prezentate de Lazarev — citat în [1] — care arată că cu cît unghiul din punți este mai mic (deci mai apropiat de valoarea minimă) cu atît legătura devine mai ridigă, iar energia pentru activarea unei rotații este mai mare. Dar tocmai această rigidizare nu este caracteristică stării vitroase, tendința la vitrifiere scăzînd în acest sens.

În acest sens este interesant să se urmărească în figura 5 dependența unghiului din punți în funcție de numărul de ordine al lui F. Corelația acestor mărimi este evidentă, în plus evidențiindu-se clar elementele F care participă la legături chimice cu cîte patru orbitali ocupați cu un singur electron (Si, Cr, Ge), față de cele care au număr mai mic de astfel de orbitali.

4. Concluzii

Pentru apariția și stabilitatea structurilor vitroase, unghiurile ce caracterizează unitățile structurale și punțile reprezintă un factor important. Luîndu-se în considerare structura electronică a elementelor componente ale sticlei, se poate asigura o bază științifică pentru aprecierea acestor unghiuri, ca și pentru evaluarea comparativă a stabilității unor sticle oxidice.

În momentul în care există posibilitatea de a se cunoaște valorile parametrilor de hibridizare pentru orbitalii unui element formator și ai unuia cu rol în formarea punților (teoretic sau experimental, direct sau indirect), se poate trece la calcularea unghiurilor dintre diverși orbitali, precum și a altor mărimi. În această manieră se va putea prospecta posibilitatea de a se obține și alte sticle.

Bibliografie

1. BALTĂ, P. și BALTĂ, E., Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State. Ed. Academiei R.S.R. București și Abacus Press Tunbridge Wells, Kent, Anglia, 1976.
2. BALTĂ, P. și RADU, D., Rev. Roumaine Chimie, **29**, nr. 2, 1978.
3. BALTĂ, P. și RADU, D., Rev. Roumaine Chimie, **22**, nr. 4, 1977.
4. BALTĂ, P. și RADU, D., Rev. Roumaine Chimie, **29**, nr. 2, 1978.
5. JULG, A., Chimie cuantică, Ed științifică, București, 1971.
6. WINTER, A. K., IV CIG, Paris, 2—7 iulie 1956, p. 415—418.
7. SAHINI, V., In probleme actuale de chimie, II, Ed. didactică și pedagogică, București, 1968.
8. NEGOIU, D., Tratat de chimie anorganică, I, Ed. tehnică, București, 1972.
9. SARGENT, P. T. și ROY, R. J. Am. Ceram. Soc., **50**, nr. 10, 1967, p. 500.
10. REDMAN, H. J. și CHEN, J. H., J. Am. Ceram. Soc., **50**, nr. 10, 1967, p. 523.
11. SECRIST, D. R. și MACKENZIE, J. D., J. Am. Ceram. Soc., **48**, nr 9, 1965, 487—490.
12. PAULING, L., Chimie generală, Ed. științifică, București, 1972.

Intrat în redacție: 8. VI. 1981

RADU Z. TUDOSE
IOAN TODEA

Particularităţile unui utilaj de fluidizare continuă cu contact diferenţial

C.Z. 66.096.5

Lucrarea prezintă un nou tip de utilaj pentru procese de transfer sau procese chimice în strat fluidizat, caracterizat prin contactare diferenţială a fazelor în contra-curent.

Se analizează aspecte constructive şi funcţionale, punîndu-se în evidenţă particularităţile hidrodinamice şi de distribuţie a timpului de staţionare a solidului, specifice acestui sistem de fluidizare.

The paper presents a new type of equipment for transfer processes or chemical processes in fluidized bed, characterized by differential contacting of phases in counter-current. The constructive and functional aspects are analysed outlining the hydrodynamic features and the solid residence time distribution specific to this fluidization system.

В работе представлен новый тип оборудования для процессов передачи или химических процессов в пылевидном слое, характеризующегося дифференциальным контактированием в противотоке. Анализируются конструкционные и функциональные стороны, с выделением гидродинамических особенностей и особенностей распределения времени стационирования твердой фазы, специфических такой псевдоожиженной системе.

De la primul ansamblu de fluidizare a lui Winkler, elaborat pentru gazificarea cărbunelui praf (1922), şi pînă la sistemele actuale de fluidizare, s-a utilizat, în diferite scopuri, o multitudine de utilaje [1].

În evoluţia fenomenului de fluidizare s-au descoperit şi s-au aplicat mai multe forme de contactare cu fluidizatoare specifice, dintre care se amintesc: circulaţia reactor-regenerator a solidelor (SOD I), curgerea descendentă (SOD II), curgerea ascendentă, transportul pneumatic, multietajarea, fluidizarea în strat străpuns, fluidizare cu vibraţii etc. [1, 4].

Procesele şi operaţiile realizate în asemenea contactare sînt numeroase; amestecare de particule fine, transport de particule pulverulente, transfer de căldură, depuneri de materiale plastice pe suprafeţe metalice, clasare de materiale solide, transfer de masă şi reacţii chimice (oxidări, sinteza Fischer-Tropsch, cracare şi reformare, carbonizare şi gazificare, calcinare etc.) [5, 7]. În lucrare se descrie un fluidizator nou, care se caracterizează prin construcţie şi prin modul de contactare diferenţială a solidului cu gazul, cu curgere în contracurent [8].

1. Aspecte constructive

Utilajul de fluidizare este format dintr-un recipient cilindric vertical, în interiorul căruia se găseşte montată, pe un ax, o spirală perforată, cu pasul $p = 100$ mm, acoperită cu o sită metalică cu 4 700 ochiuri/cm^2, care constituie distribuitorul de gaze şi suportul pentru solid.

Pe cîte două generatoare diametral opuse ale axului sînt fixate radial nişte şicane dreptunghiulare cu o lăţime egală cu diferenţa dintre raza cilindrului exterior şi cea a celui interior şi cu o înălţime egală cu pasul spiralei minus o distanţă de circa 1—1,5 cm la partea de jos, pe unde curge descendent solidul (fig. 1, *a*).

Coloana este prevăzută cu un capac tronconic — la partea de sus — la care sînt racordate o conductă laterală de alimentare a solidului şi o conductă axială pentru evacuarea agentului fluidizant, racordată la un ciclon separator; la partea de jos se află un buncăr de colectare a solidului.

În ansamblul general al sistemului se mai include dozatorul pentru solid, suflanta pentru aer şi, bineînţeles, aparatura de reglare şi măsurare a parametrilor funcţionali ai utilajului (fig. 1, *b*).

2. Aspecte funcţionale

Comportamentul macroscopic al ansamblului prezentat este determinat de forma constructivă a utilajului de fluidizare. Din aceasta derivă celelalte particularităţi şi care vor determina specificul funcţionalităţii utilajului.

Prof. RADU TUSOSE, Institutul politehnic-Iaşi, Facultatea de tehnologie chimică. Ing. IOAN TODEA, Liceul de chimie — Turda.

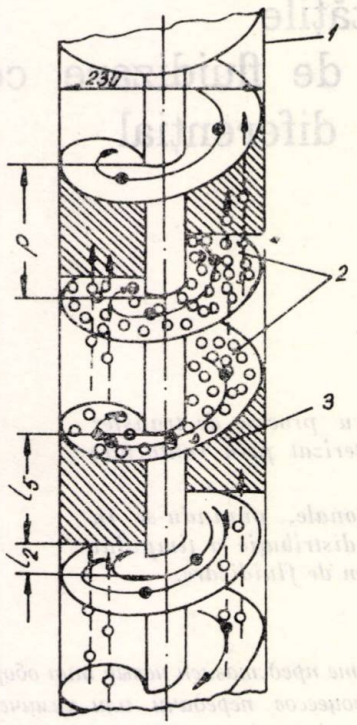


Fig. 1a. Coloana de fluidizare:
1 — cilindru transparent; *2* — spirala distribuitor; *3* — şicane pentru dirijarea aerului; —●→ curgerea solidului; - -o- → curgerea aerului; $p = 100$ mm; $l_1 = p - l_2$, $l_2 = 10$ mm.

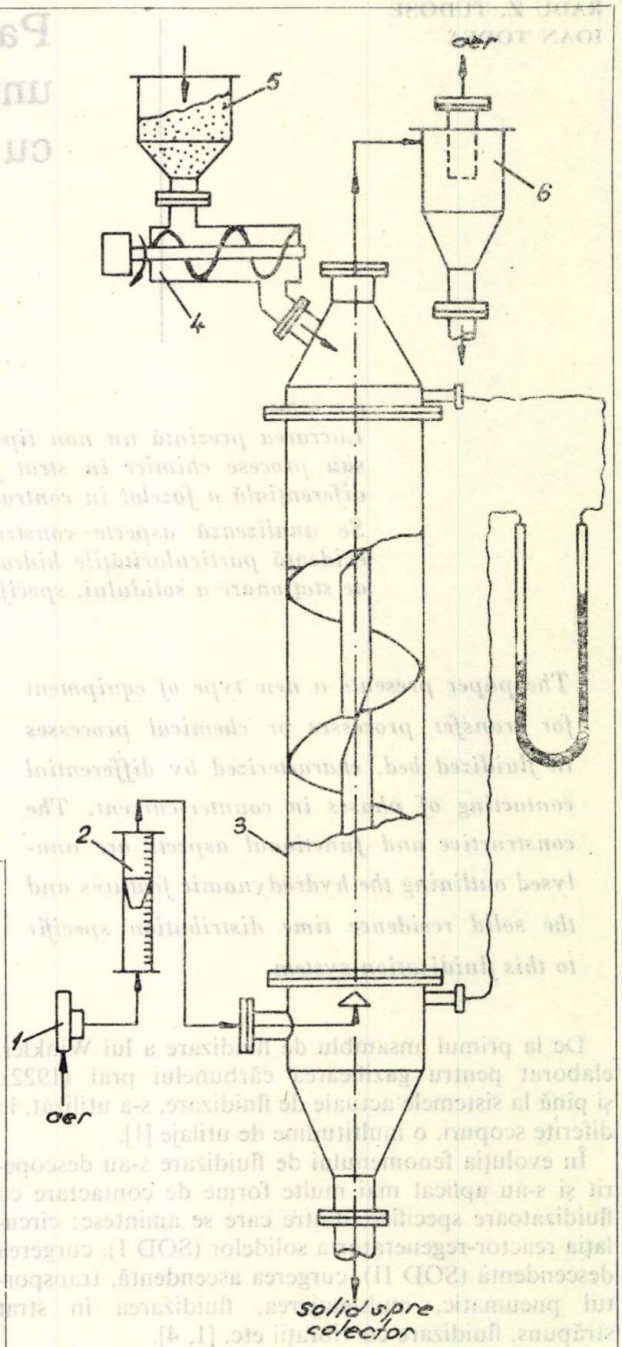


Fig. 1b. Schema instalaţiei de fluidizare:
1 — compresor; *2* — rotametru; *3* — coloana (*a*); *4* — transportor elicoidal; *5* — buncăr pentru solid; *6* — ciclon.

Solidul alimentat la partea superioară a coloanei curge descendent pe un traseu în spirală, luînd forma distribuitorului. Aceasta se datoreşte faptului că ochiurile sitei sînt mai mici decît dimensiunea minimă a particulelor, şi astfel acestea nu pot trece prin sită, ci urmează, obligat, drumul pe spiră spre partea de jos, fiind menţinute în stare fluidizată.

Gazul fluidizant, alimentat la partea inferioară, curge ascendent prin ochiurile sitei şi este dirijat cu ajutorul şicanelor montate pe întreaga lungime a coloanei. Utilajul prezintă, faţă de alte tipuri, unele particularităţi, şi anume:

a. *Înălţimea stratului*

Din experienţele efectuate şi din observaţiile vizuale se remarcă că, în funcţionare normală, grosimea materialului solid pe spirala-distribuitor nu depăşeşte 5 mm, pe întregul drum de curgere descendentă a particulelor.

În literatură se întîlnesc nenumărate date referitoare la straturi ale căror rapoarte înălţime-diametrul stratului sînt $\geqslant 1$ [1, 5, 6, 7, 9, 11] şi relativ puţine referiri la straturi de înălţime mică [10]. Avînd în vedere că în noul utilaj prezentat $d_{ech} = 180$ mm, iar grosimea materialului este în medie de 2—3 mm, raportul respectiv este de circa 0,01—0,02, adică de circa 100 de ori mai mic decît la alte tipuri de utilaje.

Fundamentele teoretice şi experimentale sînt dezvoltate şi aplicate industrial pe straturi de înălţimi mari.

Apare astfel, în sistemul prezentat, o fenomenologie specifică în dinamica şi structura stratului fluidizat, trecîndu-se în domeniul stratului cu un raport foarte mic al înălţimii faţă de dimensiunea liniar transversală.

b. *Curgerea solidului*

De-a lungul distribuitorului — de la partea de sus şi pînă jos — se observă o curgere distinctă a particulelor sub formă de „valuri" sau „unde", asemănătoare curgerii cu valuri a unui lichid.

Spre deosebire de straturile clasice, în care există două zone de curgere a solidelor, adică: o zonă ascensională — în dîra bulelor — şi o zonă descendentă — în faza de emulsie — în prezentul strat sînt imposibile apariţia şi delimitarea celor două zone, datorită înălţimii mici a stratului de material.

Există, pe lăţimea spirei, lîngă peretele tubului şi lîngă axul central, două porţiuni cu curgere mai

lentă a solidului, iar spre mijloc o fîşie cu o viteză mai mare, ceea ce dă particulelor în mişcare un profil asemănător cu al fluidelor.

Acest fapt se răsfrînge în alura curbelor de distribuţie a timpului de staţionare.

Fenomenul de curgere specificat este determinat de viteza de curgere a gazului, de unghiul de taluz al solidului, de coeficientul de frecare a materialului cu sita, de natura şi diametrul particulelor şi de pasul şi diametrul spirei.

c. *Curgerea gazului*

Este cunoscut că gazul fluidizant peste viteza minimă de fluidizare trece prin strat sub formă de bule.

Soshana şi Resnik [12] arată că la trecerea printr-un strat granular bula este complet formată şi cu dîra ei în întregime realizată la aproximativ 1,5—2,0 diametre de bulă deasupra distribuitorului.

Pe de altă parte, diametrul bulei variază între 1 şi 10 cm [1], considerînd aceasta în funcţie de tipul de distribuitor utilizat. Distribuitorul şi viteza superficială a gazului determină mărimea iniţială a bulelor.

Se ştie, de asemenea, că bulele mici se formează la distribuitor, concresc violent tocmai deasupra distribuitorului şi se accelerează pe măsură ce se ridică prin strat [1]. Mărimea bulei creşte cu viteza gazului şi înălţimea stratului.

Toate aceste constatări se referă cu desăvîrşire la straturile fluidizate de înălţimi mari.

Pornind de la aceeaşi bază de studiu — grosimea mică a stratului de material în curgere — diametrul bulei este mai mare decît înălţimea stratului. Ca atare, în sistemul studiat, nu sînt posibile apariţia şi stabilizarea bulelor şi nu există zonă de concreştere a lor în cazul apariţiei la o grosime accidentală mai mare decît cea prezisă (de peste 1 cm).

Stratul fluidizat se caracterizează prin omogenitate, lipsa fluctuaţiilor înălţimii şi densităţii acestuia şi prin existenţa, predominant, în structura lui numai a fazei de emulsie.

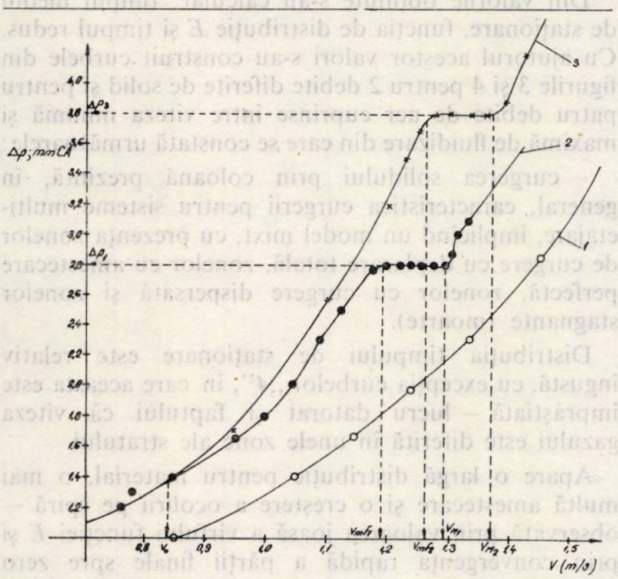


Fig. 2. Variaţia căderii de presiune în funcţie de viteza aerului:
1 — coloana goală (fără material); *2* — Q_s = 17 kg/h; *3* — Q_s = = 38 kg/h.

Observaţiile vizuale şi experienţele efectuate confirmă aceste concluzii specifice utilajului descris, ceea ce a dus la definirea curgerii unduitoare a materialului.

d. *Vitezele gazului*

La trecerea gazului prin stratul aflat în repaos se constată că, la o anumită valoare a vitezei acestuia, începe „săltarea" particulelor de solid şi „rostogolirea" lor pe sita înclinată. Această valoare caracteristică se defineşte ca viteza minimă de curgere a solidelor.

Prin creşterea vitezei gazului, rostogolirea zonală a solidului se transformă în curgere „unduitoare", accentuîndu-se desprinderea lui de pe distribuitor şi menţinerea în stare fluidizată; valoarea corespunzătoare reprezintă viteza minimă de fluidizare.

La o nouă creştere a debitului de gaze, curgerea dezvoltată a materialului solid îşi păstrează aspectul, cu menţiunea că se accentuează fenomenul unduitor, crescînd viteza solidului; căderea de presiune se menţine constantă pe coloană, caracterul funcţionării fiind al unei fluidizări de regim.

La viteze şi mai mari ale gazului, apar fenomene de turbionare, de antrenare şi de staţionare a solidului pe spire, ca urmare a stagnării şi inversării curgerii particulelor, delimitîndu-se astfel viteza de antrenare (fig. 2).

e. *Pistonările şi canalizările*

Se cunosc două deficienţe esenţiale ale fluidizării normale sau convenţionale, şi anume [5]:

— „canalizarea", ce constă în formarea unor canale prin strat şi aşezarea granulelor în pachete nefluidizate, gazul trecînd preferenţial prin aceste canale în direcţia verticală;

— „pistonarea" — adică creşterea în mărime a bulelor, unirea lor şi transformarea, la un anumit nivel, într-o singură bulă, care ocupă întreaga secţiune a coloanei (mai ales, pentru straturile înalte şi înguste), iar stratul de solid este ridicat în bloc.

Aceste deficienţe sînt complet evitate în utilajul prezentat, pe de o parte, datorită înălţimii mici a materialului pe spiră şi astfel nu se pot dezvolta „canale", iar pe de altă parte, datorită geometriei stratului nu poate apărea „pistonarea".

În procesele de transfer, în cazul contactării gaz-solid, acestea constituie, corespunzător, două avantaje deosebite.

3. Date experimentale

Pe coloana descrisă s-a efectuat un foarte mare număr de experimentări, obţinîndu-se un set suficient de mare de date, din care cîteva vor fi prezentate în continuare, restul urmînd a fi publicate ulterior.

a. *Căderea de presiune*

Pentru a obţine curba de variaţie a căderii de presiune în funcţie de viteza gazului s-a lucrat cu nisip de Miorcani cu o granulaţie cuprinsă între sitele de +0,4 şi −0,315 mm (d_p = 0,315 mm), cu două debite de solid (fig. 2).

Prin creşterea vitezei aerului, căderea de presiune creşte progresiv pînă cînd se atinge fluidizarea incipientă, caracterizată prin viteza minimă de fluidizare, dependentă de debitul de solid, V_{mf}. Se observă că valoarea acesteia este mai mică (V_{mf_1} = 1,179 m/s)

la un debit de solid mai mic ($Q_s = 17$ kg/h) și mai mare ($V_{mf_2} = 1{,}253$ m/s) pentru un debit de solid mai mare ($Q_s = 38$ kg/h).

De la această valoare căderea de presiune se păstrează aproape constantă pînă la atingerea vitezei de antrenare a particulelor (V_M), domeniul respectiv corespunzînd fluidizării de regim.

În continuare, variația căderii de presiune prezintă o creștere bruscă cu tendință de paralelism față de curba-etalon pentru coloana goală, ceea ce revine transportului pneumatic.

Pe ramura ascendentă a curbei, înaintea vitezei minime de fluidizare, pe un interval restrîns, situat între valorile 0,8 și 0,85 m/s (depinzînd de debitul solidului), se află viteza minimă de curgere a solidului (v_0), ca urmare a afînării stratului de către gaz.

Influența creșterii debitului de material granular se manifestă și prin variația valorii constante a căderii de presiune pe spiră ($\Delta p = 2{,}8$ mm C.A., pentru $Q_s = 17$ kg/h și $\Delta p = 3{,}8$ mm C.A., pentru $Q_s = 38$ kg/h) și prin deplasarea spre valori mai mari a vitezelor minime și maxime de fluidizare.

b. *Distribuția timpului de staționare a solidului în coloană (RTD).*

Metoda experimentală aplicată în găsirea distribuției vîrstelor particulelor constă în introducerea prin impuls (după o funcție delta) a unui trasor și măsurarea concentrației acestuia la ieșirea din sistem.

Trasorul utilizat în cazul de față este format din același tip de particule, cu granulație identică cu cele din coloană, tratate cu o soluție de NaOH de concentrație cunoscută; particulele umectate cu soluție au fost supuse unui proces de uscare și apoi s-a determinat concentrația hidroxidului adsorbit la 100 g nisip.

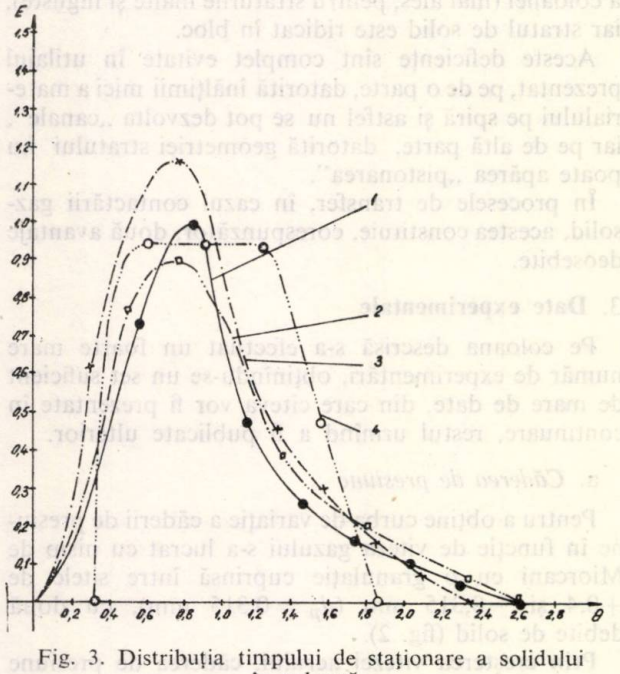


Fig. 3. Distribuția timpului de staționare a solidului în coloană:
$Q_s = 38$ kg/h; *1* — $Q_a = 144$ m³/h ($v = 1{,}369$ m/s); *2* — $Q_a = 140$ m³/h ($v = 1{,}331$ m/s); *3* — $Q_a = 136$ m³/h ($v = 1{,}293$ m/s); *4* — $Q_a = 132$ m³/h ($v = 1{,}253$ m/s).

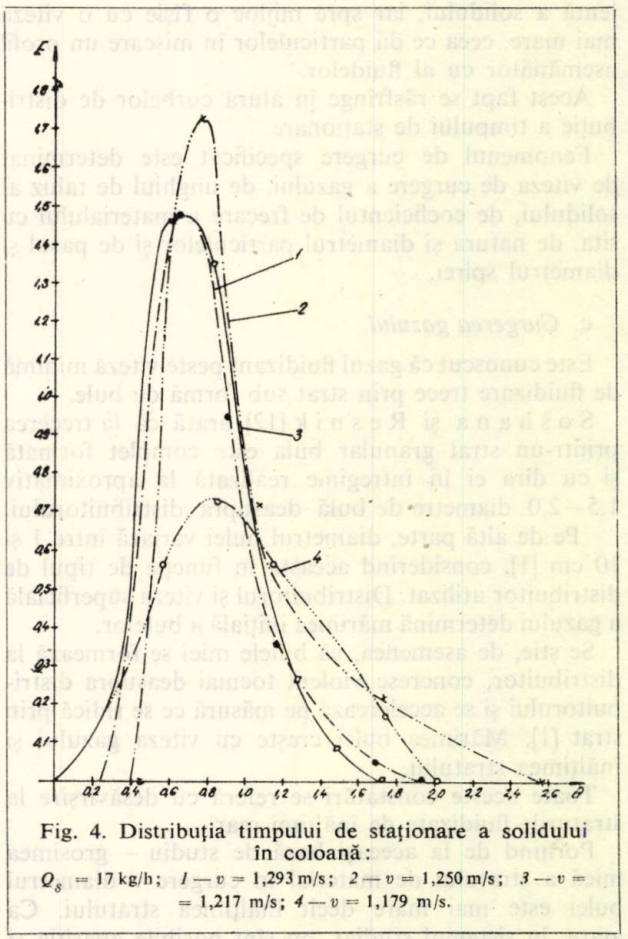


Fig. 4. Distribuția timpului de staționare a solidului în coloană:
$Q_s = 17$ kg/h; *1* — $v = 1{,}293$ m/s; *2* — $v = 1{,}250$ m/s; *3* — $v = 1{,}217$ m/s; *4* — $v = 1{,}179$ m/s.

La partea de sus a coloanei, în punctul de alimentare a acestuia, s-au introdus brusc 500 g trasor, printr-un sistem special adaptat. Pentru urmărirea ieșirii trasorului în amestecul de la partea de jos a coloanei s-a folosit metoda analitică de titrare cu o soluție de HCl de concentrație cunoscută.

Din valorile obținute s-au calculat: timpul mediu de staționare, funcția de distribuție E și timpul redus. Cu ajutorul acestor valori s-au construit curbele din figurile 3 și 4 pentru 2 debite diferite de solid și pentru patru debite de aer cuprinse între viteza minimă și maximă de fluidizare din care se constată următoarele:

— curgerea solidului prin coloană prezintă, în general, caracteristica curgerii pentru sisteme multietajate, implicînd un model mixt, cu prezența zonelor de curgere cu deplasare totală, zonelor cu amestecare perfectă, zonelor cu curgere dispersată și zonelor stagnante (moarte).

Distribuția timpului de staționare este relativ îngustă, cu excepția curbelor „*4*", în care aceasta este împrăștiată — lucru datorat și faptului că viteza gazului este diferită în unele zone ale stratului.

Apare o largă distribuție pentru material, o mai multă amestecare și o creștere a ocolirii pe spiră — observată prin valoarea joasă a vîrfului funcției E și prin convergența rapidă a părții finale spre zero (curbele „*4*").

Existența unei stagnări mai reduse sau mai pronunțate este evidențiată de „coada" curbelor mai puțin sau mai mult alungită (curbele *3*, fig. 3 și *2*, fig. 4).

Volumul efectiv de lucru al coloanei este ceva mai mic decît cel dat prin timpul mediu de staţionare, deoarece vîrfurile tuturor curbelor sînt deplasate spre valori mai mici ale lui θ.

Se observă o uniformitate în timpul de staţionare a elementelor de solid şi o oarecare simetrie, caracteristică pentru un grad de dispersie mediu (curbele *1*, *2*, *4*, fig. 3 şi *1*, *3*, fig. 4).

Timpii medii de staţionare obţinuţi experimental pentru cele două debite de solid analizate, în funcţie de viteza de regim a gazului fluidizant, sînt daţi în tabelul 1.

Tabelul 1

Curba	Q_s = 17 kg/h 0,00472 kg/s		Q_s = 38 kg/h) 0,0105 kg/s)	
	v m/s	$\bar{t}$, min	v, m/s	$\bar{t}$, min
1	1,293	1,9	1,369	1,5
2	1,250	1,62	1,332	2,07
3	1,217	2,22	1,293	2,1
4	1,179	1,74	1,253	2,87

Se constată că, în general, timpul mediu de staţionare creşte cu scăderea vitezei aerului.

Prin prisma analizei prezentate se constată că aparatul de fluidizare prezintă cîteva particularităţi cu totul caracteristice. Ca urmare, se preconizează posibilitatea utilizării lui în marea majoritate a proceselor de transfer de masă şi căldură, datorită unei contactări foarte eficiente pe întreaga coloană.

Existenţa, cu precădere, a fazei de emulsie recomandă folosirea fluidizatorului în reacţiile chimice gaz—solid cu obţinerea unor conversii ridicate. Este evitat interschimbul dintre bulă şi emulsie, caracterizat de coeficienţi de interschimb dependenţi de diametrul bulei; deci, gazul din bulă ar rămîne în parte nereacţionat, ţinînd seamă şi de faptul că solidele incluse în bule sînt în cantitate neglijabilă.

Uscarea solidelor de granulaţii şi de umidităţi diferite se consideră ca fiind una dintre principalele utilizări ale utilajului, prin faptul că gazele şi solidele sînt uniform-amestecate, neexistînd gaz care să treacă prin strat fără să se amestece.

Se poate realiza cu uşurinţă fluidizarea trifazică în coloană, cu toate aspectele avantajoase specifice acestui mod de fluidizare

Desigur, orientări de perspectivă asupra utilizării utilajului descris, cum sînt: fenomene de adsorbţie, cristalizare, reacţii gaz—solid—lichid etc., constituie obiectul unor cercetări viitoare.

Concluzii

Prezentînd un nou utilaj pentru tehnica fluidizării, se impune a se reţine următoarele aspecte:

— Se schimbă caracterizarea curgerii solidului faţă de cea din utilajele clasice.

— Modelul curgerii gazului este specific, avînd loc în esenţă numai prin faza de emulsie (lipseşte faza de bulă).

— Stratul fluidizat este omogen, cu densitatea constantă în toată masa lui şi fără fluctuaţii ale înălţimii acestuia.

— Posibilitatea utilizării utilajului în toate formele de procese de transfer (inclusiv în fluidizarea trifazică).

— Căderea de presiune este mică, ceea ce duce la un consum redus de energie pentru realizarea fluidizării.

— Posibilitatea operării cu straturi ce conţin granule mici şi straturi cu granule mari, ce se pretează numai la alte metode de fluidizare.

— Gabaritul utilajului este redus.

Notaţii

E — funcţia de distribuţie a vîrstelor la ieşirea din coloană.
Q_s — debitul de solid, kg/h.
Q_a — debitul de aer, kg/h.
Δp — căderea de presiune pe o spiră, mm C.A.
$\bar{t}$ — timpul mediu de staţionare a particulelor, min.
θ — $t/\bar{t}$ — timpul redus (adimensional).
v_{mf} — viteza minimă de fluidizare, m/s.
v_M — viteza maximă de fluidizare, m/s.
v_0 — viteza minimă de curgere a solidului, m/s
v_r — viteza de regim de fluidizare, m/s.

Bibliografie

1. KUNII, D. şi LEVENSPIEL, O. ,,Fluidization Engineering'', John Will and Sons, Inc. New York — London-Sydney-Toronto, 1969.
2. DUMITRESCU, C. şi IONESCU, D. Rev. Chimie (Bucureşti), **18**, nr. 9, 1967, p. 552.
3. BRATU, E. şi JINESCU, I. GH. ,,St. Cerc. Chim (Bucureşti), **17**, nr. 9, 1969, p. 699.
4. BULAT, A. ,,Instalaţii de transport pneumatic'' Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
5. FLOAREA, O. şi JINESCU, GH. ,,Procedee intensive în operaţiile de transfer''. Ed. tehnică, Bucureşti, 1975.
6. TUDOSE, R. Z. ş.a. ,,Procese, operaţii, utilaje în industria chimică'' Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977.
7. DASCĂLESCU, A. ,,Uscarea şi aplicaţiile ei industriale''. Ed. tehnică, Bucureşti, 1964.
8. TUDOSE, R. Z., BUTNARU, şi TODEA, I. Brevet R.S.R. 64026, 1976.
9. ESAYAN, L. şi ESAYAN, M. ,,Fluidizarea'', Ed. tehnică, 1959.
10. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. de Chimie, 30, 1979, p. 1027.
11. BERGOUGNOU, M. A. şi BEKER, C. J. Chim. Ind. Génie Chim., 106, nr. 4, 1973.
12. SOSHANA, N. A. şi RESNICK, W. Trans. industr. Chem. Engrs. 52. nr. 1, 1974, p. 80.

Intrat în redacţie: 1.XII.1980.

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—30 IUNIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuieşte STAS
1	2	3	4	5
		L. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 01	5778—82	Separarea amestecurilor lichide prin distilare. Terminologie	82—01—01	5778—73
L 17	1271—82	Alumină coloidală	82—01—01	1271—68
L 22	7821—82	Coloranţi organici pentru piele. Determinarea rezistenţei vopsirii la acţiunea solvenţilor	82—01—01	7821—67
L 22	8259/3—82	Coloranţi organici pentru piele. Determinarea rezistenţei vopsirilor la picături de apă	82—01—01	8253/3—68
L 26	10332—82	Plastifianţi. Adipat de di-(2-etil-hexil)	82—01—01	10332—75
L 26	10333—82	Plastifianţi. Sebacat de di-(2-etil-hexil)	82—01—01	10333—75
L 43	12043/3—82	Inele 0 de cauciuc. Încercarea rezistenţei la imersiune	82—01—01	—
L 43	12043/4—82	Inele 0 din cauciuc. Încercarea rezistenţei la îmbătrînire	82—01—01	—
L 54	10709—82	Tuburi ondulate, flexibile, din materiale plastice. Forme şi dimensiuni	82—01—01	10709—76

STANDARDE DE STAT MODIFICATE ÎN PERIOADA 01—30 IUNIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Determinarea standardului de stat şi modificarea
1	2	3
L 31	3362—76	*Gudron de huilă.* Modificare: Se elimină tipul C din standard. Decizia 568/1981—06—09
L 25	10910—77	*Agenţi de suprafaţă. Dezemulsionaţi tip E.* Modificare: În tabelul de condiţii tehnice la punct de congelare în loc de max. — 20°C se va scrie max. — 15°C. Decizia 718/1981—06—77
L 21	9608—75	*Alcooli graşi de sinteză, tehnici.* Modificare: Pct. 2 observaţii, se completează cu observaţia avînd textul „La data de 01 iulie 1981 fracţiunile prevăzute în prezentul standard nu se fabrică".

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—31 IULIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuieşte STAS
1	2	3	4	5
		L. — INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 22	6543—82	Coloranţi organici. Determinarea rezistenţei vopsirii la albire cu dioxid de sulf	82—02—01	6543—62
L 22	7307—82	Coloranţi organici. Determinarea rezistenţei vopsirii la apă cu clor	82—02—01	7307—65
L 46	8327/1—82	Anvelope de cauciuc. Determinarea dezechilibrului static	82—02—01	8327—69
L 51	8728/4—82	Dispersii apoase de poliacetat de vinil. Determinarea dimensiunii particulelor	82—02—01	8728/4—74
L 54	12024—81	Plăci plane extrudate din policlorură de vinil	81—12—30	—

Revista „Standardizarea română", 34, nr. 10, 1981.

EUGENIU NICULESCU-MIZIL

Producerea microprocesoarelor în România și utilizarea lor în industria chimică Realizări și perspective

C. Z. 66:681.3

Se face o scurtă introducere cu privire la stadiul producerii microprocesoarelor în R.S.R. și performanțele acestora. Se exemplifică cazuri concrete de microprocesoare utilizate în indus- tria chimică din R.S.R. (în funcțiune sau în pregătire pentru implementare), insistîndu-se asupra efectelor tehnice, tehnologice și economice obținute. Se prezintă elemente de perspectivă privind extinderea microprocesoarelor în industria chimică românească.

A brief introduction into the stage of microprocessore manufacture in Romania as well as a description of their performances are made. The use of microprocessors in the Romanian chemical industry (either operating or under implementation) is presented, pointing out the technical, technological and economical effects obtained. Prospects of an even larger use of microprocessors in the Romanian chemical industry are outlined.

Сообщение содержит краткий обзор состояния производства микро-процессоров в Румынии и их показатели. Изложены конкретные примеры применения в химической промышленности микропроцессоров (действующих уже или находящихся на стадии подготовки к внедрению), с подчеркиванием полученного технического, технологического и экономического эффекта. Приведены перспективы расширения применения микропроцессоров в румынской химической промышленности.

Producerea și utilizarea microprocesoarelor în România socialistă va fi una dintre sarcinile principale în perioada imediat următoare și ea va fi asigurată de prevederile documentelor programatice în vigoare. În Directivele Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român se arată că: „industria electronică va crește în 1985 față de 1980 de 2,3—2,4 ori, fiind orientată cu precădere spre dezvoltarea producției mijloacelor de automatizare și de tehnică de calcul, a microprocesoarelor, echipamentelor de electronică industrială și componentelor electronice" [1].

Utilizarea sistemelor de conducere a proceselor chimice, sisteme avînd la bază microprocesoare, a evoluat în țara noastră în două direcții principale, așa cum se poate urmări în schema din figura 1, între acestea existînd un decalaj de cîțiva ani în realizarea lor.

I. Prima direcție, ce apare drept conservatoare sub aspect conceptual, a decurs din transpunerea în cadrul noii tehnologii a principalelor principii de organizare și realizare a prelucrării centralizate a informațiilor obținute din proces.

Această linie a avut drept cap de serie echipamentul ECAROM-800, a cărui utilizare în industria chimică a fost anunțată încă din anul 1978.

S-a realizat astfel un echipament destinat conducerii proceselor tehnologice, conceput într-o construcție adecvată mediului industrial, concentrînd într-un singur punct prelucrarea unui număr redus (comparat cu capacitatea de prelucrare a semnalelor din procesul tehnologic de care dispun calculatoarele de proces) de semnale dar cu o siguranță ridicată în exploatare și o relativă independență față de alte sisteme din proces.

Numărul totuși însemnat al parametrilor cu care poate fi conectat a făcut acest echipament deosebit de util în folosirea lui drept microcalculator de proces specializat pentru conducerea unor faze ale proceselor tehnologice. De exemplu o aplicație aflată în fază de studiu în momentul de față constă în conducerea cu echipamentul ECAROM-800 a procesului de electroliză a clorurii de sodiu prin procedeul cu catod de mercur, ce vizează însemnate reduceri ale consumului energetic.

O altă aplicație a acestui echipament în configurație independentă proiectată și în curs de realizare este supravegherea și controlul proceselor fermentative din industria farmaceutică. Costul scăzut al echipamentului (ECAROM-800) și capacitatea sa însemnată de prelucrare îi conferă un indice *performanță / preț* foarte ridicat, motiv pentru care analizele economice au indicat ca soluție optimă în conducerea procesului amintit dotarea fiecărei baterii de fermentare cu cîte un echipament.

Prof. dr. EUGENIU NICULESCU — MIZIL, Centrul de calcul al industriei chimice — București.

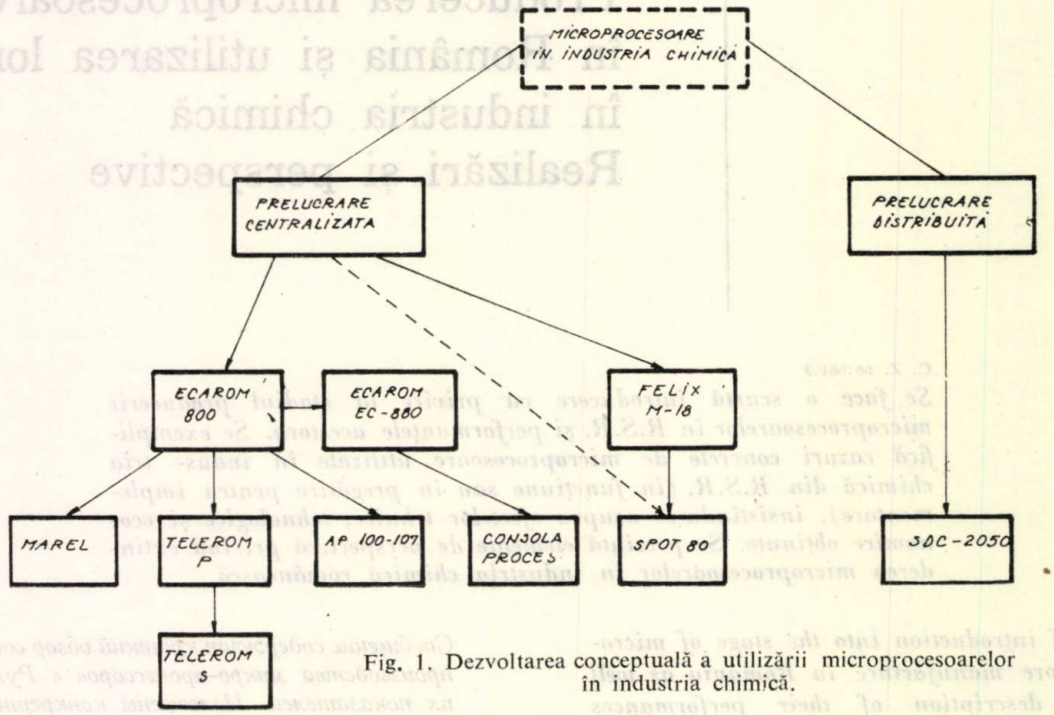


Fig. 1. Dezvoltarea conceptuală a utilizării microprocesoarelor în industria chimică.

Echipamentul ECAROM-800 şi-a mai găsit utilizare şi în industria românească a anvelopelor şi prelucrării cauciucului (secţia de pregătire a amestecurilor), în distribuţia produselor petroliere (conducerea operaţiilor de încărcare / descărcare) drept concentrator de date, avînd în vedere concepţia modulară şi larga versatilitate realizată pentru interfaţa de proces încorporată în sistem.

În prezent, pe baza avansării tehnologiei în domeniul microelectronicii, echipamentul ECAROM-800 a apărut într-o variantă perfecţionată, luînd fiinţă o nouă generaţie cunoscută sub numele EC-880 (ambele avînd în componenţa lor microprocesoare din generaţia a II-a).

Gradul de integrare atins a permis, în cazul noului produs, obţinerea unui microcalculator de proces cofretizabil.

Memoria apreciabilă a acestuia de 64 ko a permis dotarea cu un sistem de operare specific, PROCES MICRO în care generarea bazei de date să poată fi realizată folosind conceptul de bloc de prelucrare a limbajelor procedurale.

Caracteristicile constructive şi funcţionale ale microcalculatorului au dus în mod logic spre conducerea proceselor distribuite cum sînt reţelele de utilităţi ale unei platforme industriale, reţelele de distribuţie ale produselor petroliere sau gazelor naturale, reţelele depozitelor de mare capacitate etc.

Avantajele economice ale descentralizării interfeţei de proces în acest caz a condus la proiectarea unui nou produs avînd ca nucleu de bază microcalculatorul ECAROM-800 şi anume echipamentul pentru culegere multiplexată în cîmp a datelor din procesele distribuite spaţial, MAREL. Conceptul echipamentului se bazează tot pe prelucrarea centralizată a datelor dar transmiterea lor la unitatea centrală se face prin adresarea individuală a fiecărui modul de multiplexare amplasat în cîmp, conectat pe o linie de comunicaţii numerice comună tuturor modulelor şi care execută o tratare primară locală a informaţiilor. Execuţia comenzilor parcurge calea inversă tot pe baza multiplexării modulelor conectate în sistem DAISYFLOWER.

În cazul în care procesele dispersate sînt numai supravegheate şi înregistrate, prelucrarea lor urmînd să fie făcută pe un alt echipament, sistemul central a fost orientat spre o periferie clasică mai bogată, în dauna interfeţei de proces, rezultînd echipamentul TELEROM-P. Caracteristica acestuia, conceput pentru a intra în dotarea punctelor de dispecerizare sau conducerea proceselor de către operator, o constituie interfaţa mult mai puternică cu operatorul de proces, adăugîndu-se periferice suplimentare (maşini de scris, teletype, tastatură funcţională) în afara display-urilor şi imprimantei cu care sînt prevăzute echipamentele ECAROM-800.

O variantă a echipamentului TELEROM-P a fost concepută special pentru supravegherea cîmpurilor de sonde din mai multe zone de exploatare petrolieră din ţara noastră. În această variantă denumită TELEROM-S interfaţa de proces a fost înlocuită cu un cuplor de teletransmisie asincronă prin modem radio cu care se realizează legătura la modulele amplasate lîngă staţiile de pompare a sondelor. Aplicaţia s-a dovedit deosebit de interesantă, iar în prezent se studiază utilizarea echipamentului şi în domeniul monitorizării staţiilor automate de supraveghere a poluării în zonele de amplasare a platformelor petrochimice.

Pentru conducerea proceselor secvenţiale s-au realizat o serie de echipamente păstrînd concepţia şi nucleul microcalculatorului ECAROM-800 avînd funcţiile specializate ale automatelor programabile, denumite AP 100 pînă la 107, fiecare constituind o

combinație de opțiuni ale funcțiilor în proces. Caracterul programabil al automatelor fiind legat de opțiunile alese, punerea acestora în funcțiune nu solicită elaborarea unor programe specifice fiecărei aplicații deoarece programele cuprinse în memoria de tip EPROM sînt livrate odată cu echipamentul și pot fi utilizate oricînd fără riscul de a fi șterse.

Consecința acestei specializări o constituie o scădere însemnată a efortului, timpului și costurilor de punere a lor în funcțiune ceea ce le face foarte solicitate în industria proceselor discontinue în mod special de intermediari, medicamente și coloranți precum și în industria de prelucrare a cauciucului și a maselor plastice.

Recent, ultima linie de dezvoltare a microcalculatorului modern EC-880 aflată în studiu este conceperea și realizarea experimentală a unei console inteligente cu funcționare independentă destinată conducerii proceselor tehnologice de complexitate mică de către operatorul tehnolog.

Cea mai largă utilizare prevăzută însă pentru microcalculatorul ECAROM-800 este aceea de cuplor de proces inteligent pentru minicalculatoarele de construcție românească I-100 sau CORAL-4011 alcătuind sistemele ierarhizate de conducere M-100 P și M-40 P a proceselor tehnologice.

În acest sens se va prezenta un exemplu, în curs de realizare la Combinatul de îngrășăminte chimice de la Craiova și anume instalațiile S și K de producere a NH_3-ului. Materia primă utilizată este gazul metan. Parametrii de lucru din instalații sînt diferiți, în special în partea de sinteză a amoniacului.

O deosebire esențială între instalații o constituie faptul că în timp ce în instalația S compresia gazului de sinteză se face cu compresoare acționate cu motoare electrice, în instalația K consumul de energie electrică este minim, aceasta fiind utilizată numai pentru diferite pompe din instalație, compresorul de sinteză fiind acționat cu abur produs în instalație.

Ambele instalații au cîte trei secțiuni, și anume: producerea gazului de sinteză, purificarea gazului de sinteză și sinteza amoniacului. În instalația *S* sinteza amoniacului se face în două linii spre deosebire de instalația *K* care are o singură linie.

Sistemul de calcul este format din:

— un minicalculator I-100—128 kcuv (256 kocteți);

— patru echipamente ECAROM 800 (cu microprocesoare încorporate — 2 pentru instalația *S*, 2 pentru instalația *K*);

— șase dispozitive de afișare alfa-numerice controlate cu microprocesoare proprii (3 pentru instalația S și 3 pentru instalația *K*).

Intrările și ieșirile din instalații controlate de sistem sînt următoarele :

	S	*K*
Intrări analogice	243	211
Intrări numerice	87	137
Întreruperi de proces	40	65
Ieșiri numerice pentru comanda referinței regulatoarelor din automatizarea convențională	7	11

Parametrii conduși cu calculatorul sînt ca în schema instalației *K* și sînt prezentați în figura 2.

Funcțiile generale ale sistemului sînt :

— menținerea regimului de fabricație corespunzător capacității maxime reale la compresorul de gaz metan și compresorul de aer din secțiunea de producere a gazului de sinteză;

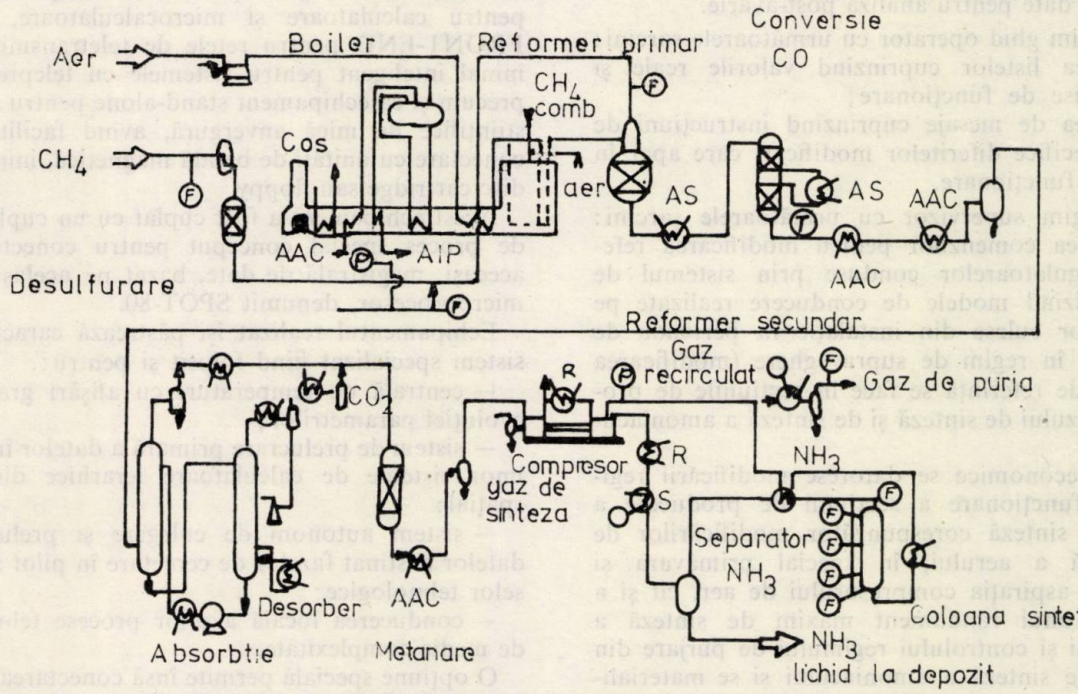


Fig. 2. Schema instalației K de amoniac cu parametrii conduși cu calculator:
AAC — apă alimentare cazan; AIP — abur supraîncălzit; AS — apă supraîncălzită; AMP — abur tehnologic; R — răcitor; S — separator; *T* — Temperatură, *F* — Debit, *P* — Presiune.

— prevenirea situațiilor de avarie prin supravegherea tendințelor de variație a parametrilor principali;

— corelarea mărimilor culese din proces sau calculate în scopul validării regimului tehnologic de funcționare pe diferite perioade de timp;

— afișarea mărimilor culese din proces grupate pe utilaje sau secțiuni de instalație pentru urmărirea operativă a regimului de funcționare din instalație;

— memorarea și afișarea cauzelor care au condus la un regim de avarie al instalației;

— urmărirea evoluției regimului dinamic al instalațiilor în perioadele de pornire sau oprire a instalațiilor;

— elaborarea de mesaje privind operații pe care trebuie să le execute operatorii în timpul funcționării instalației în regim normal de funcționare, de pornire respectiv de oprire a acesteia;

— elaborarea comenzilor pentru modificarea valorilor mărimilor de referință ale regulatoarelor menționate.

Funcțiile respective pot fi exercitate astfel:

1. În regim de supraveghere cu următoarele sarcini:

— explorarea mărimilor din proces;

— filtrarea mărimilor explorate;

— validarea informațiilor din proces;

— liniarizarea, corecția și conversia în unități tehnice;

— controlul limitelor de operare, alarmare și de deviație;

— reducerea volumului de date și memorarea informațiilor;

— calculul parametrilor teoretici pentru compararea lor cu cei prescriși sau estimați;

— tratarea avariilor pentru alarmare și elaborarea șirurilor de date pentru analiza post-avarie.

2. În regim ghid operator cu următoarele sarcini:

— afișarea listelor cuprinzînd valorile reale și cele prescrise de funcționare;

— afișarea de mesaje cuprinzînd instrucțiuni de operare specifice diferitelor modificări care apar în regimul de funcționare.

3. În regim supervizor cu următoarele sarcini:

— emiterea comenzilor pentru modificarea referințelor regulatoarelor conduse prin sistemul de calcul, utilizînd modele de conducere realizate pe baza datelor culese din instalație în perioada de funcționare în regim de supraveghere (modificarea mărimilor de referință se face în secțiunile de producere a gazului de sinteză și de sinteză a amoniacului).

Efectele economice se datoresc modificării regimului de funcționare a secțiunii de producere a gazului de sinteză corespunzător modificărilor de temperatură a aerului, în special primăvara și toamna, la aspirația compresorului de aer, cît și a menținerii unui randament maxim de sinteză a amoniacului și controlului regimului de purjare din secțiunea de sinteză a amoniacului și se materializează într-o creștere de 3% a capacității anuale a fiecăreia din instalații în condițiile reducerii unor consumuri de materii prime și energie. În același timp menținerea unei producții zilnice constante pe o perioadă cît mai lungă de timp, conduce la posibilitatea creșterii capacității anuale și reducerea numărului de zile afectate reparațiilor capitale anuale.

★

Comparațiile făcute au demonstrat că potențarea capacității de prelucrare a minicalculatorului I-100 sau CORAL 4011 amplasat pe nivelul ierarhic superior cu puterea de calcul a unor microcalculatoare cu funcția de interfețe de proces, conduce la realizarea unor sisteme cu mult mai eficiente atît ca performanțe, cît și ca eficacitate decît în cazul utilizării cuploarelor pasive cunoscute.

Structura în stea a legăturilor dintre unitățile de calcul asigură menținerea în funcțiune a subsistemelor în cazul căderii oricărui echipament de pe nivelul inferior, precum și menținerea funcționării cuploarelor în regim autonom cu funcții restrînse în cazul căderii echipamentului central, periferia orientată spre operatorul de proces specifică fiecărui cuplor asigurînd conducerea procesului tehnologic de către acesta. În cazul în care condițiile de exploatare impun funcționarea nivelului ierarhic superior în condiții de siguranță mărită, configurarea acestuia cu un sistem dual este mult mai simplă nefiind necesare comutatoare manuale, sau automate.

Aceste sisteme complexe de conducere a proceselor tehnologice au fost proiectate și sînt pe cale de a fi introduse în conducerea proceselor tehnologice a tuturor subramurilor industriei chimice cu precădere în rafinării, în industria petrochimică și îngrășăminte.

Al doilea echipament cap de serie îl constituie microcalculatorul FELIX M-18 bazat tot pe microprocesorul de tip INTEL-8080. Acest echipament a fost conceput pentru prelucrări specializate, necesitînd periferie convențională. Dintre aceste aplicații se menționează cîteva, și anume: echipament RJE pentru calculatoare și microcalculatoare, sistem FRONT-END pentru rețele de teletransmisie, terminal inteligent pentru sistemele cu teleprelucrare, precum și ca echipament stand-alone pentru aplicații științifice de mică anvergură, avînd facilitatea de conectare cu unități de bandă magnetică, minicasetă, disc cartridge sau floppy.

Acest echipament a fost cuplat cu un cuplor activ de proces special conceput pentru conectarea pe aceeași magistrală de date, bazat pe același tip de microprocesor, denumit SPOT-80.

Echipamentul realizat își păstrează caracterul de sistem specializat fiind folosit și pentru:

— centrală de temperaturi cu afișări grafice ale evoluției parametrilor;

— sistem de prelucrare primară a datelor în cadrul unor sisteme de calculatoare ierarhice distribuite spațial;

— sistem autonom de culegere și prelucrare a datelor destinat fazelor de cercetare în pilot a proceselor tehnologice;

— conducerea locală a unor procese tehnologice de medie complexitate.

O opțiune specială permite însă conectarea echipamentului SPOT-80 direct la minicalculatorul I-100 sau CORAL 4011 putînd fi dotat cu interfață de comunicație corespunzătoare.

Utilizarea acestor sisteme se află deocamdată în studiu dată fiind realizarea lor recentă care încă nu a permis susținerea unor concluzii definitive.

II. A doua direcție de utilizare a microprocesoarelor în conducerea proceselor tehnologice se bazează pe prelucrarea distribuită a datelor în cadrul unor sisteme numerice de automatizare.

Primele încercări au fost realizate în 1979 la o uzină chimică în conducerea cu ajutorul unui sistem TDC-2000 al firmei Honeywell a fazei de distilare a alcoolilor proveniți din sinteza oxo și în 1980 a fazei de extracție prin solventare a aromatelor la o altă unitate productivă.

În acest an a fost implementat sistemul TDC-2000 de conducere numerică directă, într-o instalație de fenol dată în exploatare.

Rezultatele obținute în cadrul acestor instalații au confirmat viitorul deosebit pe care sistemele distribuite de conducere a proceselor industriale îl au în fața lor, în special în instalațiile industriei chimice din țara noastră.

Studiile făcute au confirmat rezultatele descrise în literatura de specialitate și nu se insistă asupra lor.

Aceste rezultate i-au determinat pe specialiștii din ramura de specialitate din țara noastră să conceapă și să realizeze un sistem de conducere distribuit, de concepție românească, SDC-2050 (bazat pe un microprocesor) cu prelucrare în paralel pe 8 biți.

Așa cum rezultă din experiența dobîndită de noi pînă în prezent, cît și din unele lucrări anterioare [4] se poate concluziona că utilizarea microprocesoarelor, fie în cadrul prelucrării centralizate, fie în cadrul celei distribuite, apare ca fiind foarte eficientă, datorită accesibilității lor deosebite. Ele pot fi practic folosite în toate domeniile industriei chimice: rafinarea țițeiului (în instalații de distilație atmosferică și în vid, reformare catalitică, cracare catalitică, absorbție, fracționare gaze etc.), piroliza hidrocarburilor, sinteze ale monomerilor, polimerizări și sinteze mase plastice, cauciuc și fibre sintetice, obținerea de clorosodice și clorderivați, pesticide, îngrășăminte chimice, săpunuri și detergenți, produse farmaceutice și coloranți. Microprocesoarele pot fi deci considerate în prezent ca fiind cele mai perfecționate și eficiente componente în structura sistemelor de automatizare a proceselor din industria chimică.

Bibliografie

1. *** Directivele Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român cu privire la dezvoltarea economico-socială a României în cincinalul 1981—1985 și orientările în perspectivă pînă în 1990, București, Ed. politică, 1979.
2. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. chim. nr. 12, 1980, București.
3. NICULESCU-MIZIL, E., „Automatizarea cu calculator în domeniul ingineriei chimice și al conducerii proceselor tehnologice", 4th International Conference an Control Systems and Computer Science, București, 17—20 iunie 1981.
4. FLORESCU, M., NICULESCU-MIZIL, E., GRUESCU, M. T., IONESCU TR., TERTIȘCO, M. și colaboratorii, Cibernetică, automatică, informatică în industria chimică, București, Ed. tehnică, 1979.

Intrat în redacție: 12. I. 1982

recenzie

M. RENERT și GH. OPRIȘAN:
Fiabilitatea utilajelor și instalațiilor industriei chimice. Introducere. Ed. tehnică—București, 1980, 198 pag.

Fiabilitatea unui produs exprimă probabilitatea ca acesta să nu se deprecieze într-un interval de timp dat, în condiții date de funcționare și de mediu. Cu alte cuvinte, fiabilitatea este un indicator de calitate, alături de ceilalți indicatori tehnici, economici, constructivi-funcționali și estetici, definitorii pentru produsele industriei moderne. Rezolvarea problemei fiabilității impune o cooperare strictă și permanentă între proiectanți, furnizori de utilaje și de instalații și beneficiari și duce, prin ridicarea indicelui de utilizare a utilajelor și instalațiilor, la creșterea productivității muncii.

În carte se urmărește și se reușește ca, într-un spațiu restrîns, să introducă pe cititor în problemele variate ale fiabilității utilajelor și instalațiilor industriei chimice și, prin aceasta, în problematica fiabilității sistemelor.

Lucrarea cuprinde trei părți. În prima se examinează conceptele fundamentale ale fiabilității și metodele de calcul și exprimare cantitativă a acesteia, precum și legăturile dintre fiabilitate și economicitate, mentenanță și disponibilitate, politica de întreținere a utilajelor și instalațiilor, protecția muncii, incidența montajului și probelor de punere în funcțiune asupra fiabilității utilajelor și instalațiilor, efectul modului în care acestea sînt deservite.

În partea a doua se prezintă metodele de determinare a indicatorilor de fiabilitate, prin urmărirea comportării utilajelor pe bancul de probă sau în regim de exploatare inclusiv forțată. Se redau metoda și modul de prelucrare matematică a datelor experimentale.

Pe parcursul expunerii sînt date scurte exemple numerice.

În ultima parte a lucrării sînt prezentate, sub forma unor studii de caz, exemple mai ample privind atît modul de utilizare a unor observații practice, cît și comportarea unor utilaje și instalații reprezentative, pentru domeniul la care se referă lucrarea (schimbătoare de căldură, pompe centrifuge, compresoare cu piston, linie tehnologică de distilare atmosferică etc.)

Rezolvarea completă, numerică a calculelor, exemplele și studiile de caz prezentate întregesc imaginea pe care cititorul și-o face despre fiabilitate.

Cartea este elaborată pe baza unui bogat material bibliografic, de actualitate, prezentat în cadrul fiecărei grupe de probleme dezbătute și cuprinde multe tabele și grafice demonstrative, precum și anexe de calcul necesare.

În această structură și formă de prezentare lucrarea ajută un cerc larg de ingineri și tehnicieni, proiectanți, constructori de utilaje și montori, lucrători din exploatare și întreținere, să aplice în practică rezultatele teoriei fiabilității, în mod deosebit să treacă la introducerea unei gestiuni a fiabilității, fără de care nu mai este posibilă, actualmente, conducerea exploatării noilor complexe industriale.

D. ȘOTCĂ

Tîrgul internațional de produse chimice INCHEBA '82

Bratislava, 26 iunie—2 iulie, 1982

La cea de a XIV-ea ediție a tîrgului internațional de produse chimice de la Bratislava, capitala Republicii Socialiste Slovace, se vor întîlni specialiști și oameni de afaceri din domeniul chimiei din Europa și din întreaga lume. Anul acesta un număr de 500 de expozanți din 21 de țări vor participa la tîrg unde își vor expune produsele pe o suprafață totală de 36 000 m².

Tradiționala organizare pe secțiuni a tîrgului internațional este nemodificată. În cadrul celor cinci secțiuni, reprezentînd fiecare unul dintre domeniile principale ale industriei chimice, expozanții vor prezenta programul și realizările lor de producție din ultimul an.

Prima secțiune — chimia de bază — este reprezentată în deosebi de petrochimie, combustibili, materiale plastice, fire și fibre chimice. Dintre reprezentanții de seamă ai acestei grupe vor fi întreprinderea de comerț exterior Chemapol din Praga și Petrimex din Bratislava, precum și întreprinderile reprezentate de centralele Slovachémia Unichem și Chemopetrol. În cadrul acestor secțiuni se va organiza cea de a XI-a ediție a celei mai importante expoziții complementare „Chimia zi de zi a țărilor membre ale CAER", completată de zilele comerciale ale țărilor participante și de un seminar privind problemele de publicitate.

A doua secțiune — biochimia și produsele farmaceutice — are caracterul unei expoziții organizate independent, „Inpharmed '82".

Chimia de prelucrare și articolele tehnice vor fi expuse în cadrul celei de a treia secțiuni unde vor fi etalate produse ale industriei cauciucului și a materialelor plastice, ale industriei hîrtiei și celulozei și de prelucrare a lemnului, ale industriei sticlei și ceramicei etc. Republica Socialistă Cehoslovacă va fi reprezentată de întreprinderile de comerț exterior Kerametal, Ceramica cehoslovacă și Metalimex. Această secțiune va fi completată cu simpozionul internațional pe tema „Materiale refractare și economia de energie".

Cea de a patra secțiune include mașini, aparatură și alte instalații tehnice pentru industria chimică. Aici se fac cunoscute noutățile tehnice din acest domeniu, precum și echipamente pentru protecția muncii.

În ultima secțiune a tîrgului sînt prezentate licențe, inovații, proiecte și literatură tehnică.

Participarea colectivă a expozanți'or din România va fi organizată prin întreprinderile de comerț exterior Chimimportexport din București. Va fi reprezentată și Uniunea economică internațională „Interchimfibre".Față de anii precedenți în acest an participarea României la Tîrgul INCHEBA va înregistra proporții considerabil mai mari. La dispoziția expozanților din țara noastră se va afla o suprafață de 465 m², ceea ce este în deplină concordanță cu dinamica de dezvoltare a industriei chimice românești.

În cadrul unui program tehnico-științific de specialitate o atenție sporită va fi acordată materialelor plastice. La cel de al IV-lea congres de chimie aplicată „Aplichem '82" vor participa specialiști din întreaga lume unde vor dezbate probleme legate de proprietățile, și testarea materialelor plastice, precum și aplicarea acestora în industrie. Congresul se va desfășura pe trei secțiuni între 28—30 iunie. Paralel va fi organizată o expoziție cu tema „Procesul de raționalizare prin aplicarea materialelor plastice". În cadrul expoziției „Inpharmed '82" se vor organiza simpozioane pe tema „Farmacologia clinică", „Noi medicamente în practica farmacoterapeutică", „Medicamente perorale cu cinetică de exalare dirijată", și „Medicamente antiparazitare în medicina veterinară". Specialiștii care vor participa la acest tîrg vor putea acumula cunoștințe complexe din experiența partenerilor externi, vor realiza noi contacte tehnice și comerciale care vor contribui la consolidarea unei forme superioare de colaborare internațională.

NELIA MIHĂILĂ

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 1—30 SEPTEMBRIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuiește STAS
1	2	3	4	5
		L. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 42	5152—82	Elastomeri vulcanizați. Încercarea la îmbătrînire accelerată. Metode de încercare	82—04—01	5152—74
L 51	5991—82	Materiale plastice termoreactive. Determinarea capacității de curgere a materialelor de formare după metoda Raschig	82—04—01	5991—68

GHEORGHE SORESCU
VASILE MARINOIU

Stadiul actual al conducerii automate a proceselor de fracționare

C. Z. 66.048.37

În lucrare sînt prezentate problemele principale referitoare la modelarea, reglarea automată și conducerea optimală a coloanelor de fracționare. Diferitele probleme analizate sînt bazate atît pe date din literatură cît și pe observațiile rezultate din experiența proprie a autorilor în acest domeniu. În concluziile acestei lucrări se arată că stadiul realizărilor obținute în domeniul conducerii automate a coloanelor de fracționare permite îmbunătățirea substanțială a performanțelor acestui proces.

The main up-to-date aspects of modelling, automatic control and optimal control of the distillation columns are dealt with, based on the world and domestic achievements as well as the author's own experience in this field. As concluded from the paper, the present stage of the distillation columns automatic control development leaves for significant process performance improvements in the future.

В работе представлены основные современные проблемы моделирования, автоматического регулирования и оптимального управления фракционирующими колоннами. Разнообразные проблемы анализируется как на основе мировых и национальных достижений, так и на основе личного опыта авторов в этой области.
В заключении показано, что результаты, полученные в области автоматического управления фракционирующими коллонами позволяют существенно улучшить показатели данного процесса.

Separarea amestecurilor de componenți prin fracționare reprezintă astăzi procesul cel mai răspîndit din industria chimică. Privind acest proces prin prisma celor peste o sută de ani de utilizare se poate afirma că separarea prin fracționare a atins o maturitate înaintată, fapt pentru care în viitorul apropiat nu se pot prevede modificări esențiale ale acestuia. Deoarece modelarea matematică a procesului de fracționare a ajuns, de asemenea, într-un stadiu foarte dezvoltat, cu ajutorul acesteia se pot obține soluții rapide atît pentru problemele de proiectare cît și pentru cele de operare în exploatare. Dat fiind gradul de dezvoltare al acestui proces, în prezent eforturile sînt dirijate, după constatările autorilor, fie spre realizarea unor separări date cu un consum energetic minim, fie spre obținerea unor separări maxime pentru un consum energetic dat. Punerea în practică a acestor obiective este de neimaginat fără conceperea și realizarea unor sisteme de conducere automată cu performanțe superioare. Lucrarea de față își propune să prezinte sistematizat realizările obținute pe plan mondial, simultan cu expunerea unor rezultate și idei proprii ale autorilor. Problemele ce vor fi expuse privesc modelarea statică și dinamică, reglarea automată și conducerea optimală a proceselor de fracționare.

Ing. GHEORGHE SORESCU, și conf, dr. ing. VASILE MARINOIU, Institutul de petrol și gaze — Ploiești

Modelarea statică și dinamică

Și în cazul proceselor de fracționare, în mod similar tuturor proceselor, modul de abordare a modelării depinde, printre altele, de scopul căruia îi este subordonată investigația ce urmează a se efectua. În acest sens, din punctul de vedere al automatizării procesului se disting:

— modelarea procesului în vederea stabilirii structurii și performanțelor sistemelor de reglare automată;
— modelarea procesului în vederea conceperii sistemului de conducere optimală pentru o coloană de fracționare și o structură a sistemelor de reglare automată date.

Pentru delimitarea cadrului ideilor care vor fi prezentate, referirile se vor face la o anumită structură a coloanei de fracționare. S-a constatat că pentru o clasă largă de probleme de separare a amestecurilor multicomponente, coloana de fracționare are structura din figura 1. Marea majoritate a coloanelor de fracționare industriale reprezintă cazuri particulare ale acestei structuri. Desigur, există și coloane de fracționare cu o structură mai complexă, cum este cazul coloanei de fracționare a țițeiului, care necesită însă o tratare aparte.

Notațiile din figura 1 au semnificație vectorială, fiecare mărime caracterizînd extensiv mărimile de intrare sau ieșire asociate coloanei. De exemplu,

componența vectorului alimentare coloană **F** este,

$$\mathbf{F}^T = [F\ x_{F1}\ x_{F2} \ldots x_{F,\,n-1}\ T_F\ P_F]. \qquad (1)$$

Una dintre problemele deosebit de importante este aceea a componenței vectorilor execuție (comandă), perturbație și ieșire. Deși această chestiune este larg dezbătută în literatură [3, 8, 10, 15], lipsește totuși precizarea clară a apartenenței variabilelor procesului la unul sau altul din cei trei vectori și prin aceasta a elementelor componente ale acestora. Din numeroasele analize întreprinse de autori a rezultat următoarea componență a celor trei vectori (faza de modelare pentru stabilirea structurii sistemelor de reglare automată):

$$\mathbf{X}_m^T = [Q_F\ Q_B\ Q_C\ L\ D\ B\ U\ V];$$

$$\mathbf{X}_p^T = [F^*\ T_F\ P_F\ x_{F1}\ x_{F2} \ldots$$

$$\ldots x_{F,\,n-1}\ T_C\ P_C\ T_{QB} P_{QB}\ T_{QF} P_{QF}];$$

$$\mathbf{X}_c^T = [x_{D1}\ x_{D2} \ldots x_{D,\,n-1}\ T_D\ P_D\ x_{v1} x_{v2} \ldots \qquad (2)$$

$$\ldots x_{v,\,n-1}\ T_v\ P_v\ x_{u1}\ x_{u2} \ldots x_{u,\,n-1} T_u\ P_u\ x_{B1}\ x_{B2} \ldots$$

$$\ldots x_{B,\,n-1}\ T_B\ P_B].$$

Debitul de alimentare a fost marcat cu * pentru a sublinia faptul că există și situații, mai rare însă, în care acesta nu constituie o componentă a vectorului perturbație, ci a vectorului execuție $\mathbf{X}_m$, cum este cazul coloanelor de alimentare constantă.

Precizarea componenței celor trei vectori, așa după cum se va observa în paragraful următor al acestei lucrări, prezintă o importanță teoretică și practică deosebită în stabilirea mărimilor ce urmează a fi reglate, respectiv a mărimilor de execuție disponibile pentru o coloană de fracționare dată.

Așa după cum s-a arătat la începutul acestei lucrări, modelarea matematică a procesului de fracționare cunoaște o dezvoltare avansată în raport cu alte procese din industria chimică (de exemplu, cu procesele din reactoarele chimice). Ca urmare a acestui fapt, în literatură se întîlnește o mulțime relativ mare de modele matematice stabilite pe cale analitică sau experimentală [1, 11, 13, 19, 21]. Cu toate acestea, un model matematic acceptabil, cu frecvența cea mai mare de utilizare, care asigură un compromis rezonabil între exprimarea cît mai riguroasă a procesului din coloană și efortul de calcul este cel redat prin relațiile:

$$L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j = A_j;$$

$$L_{j-1} x_{i,\,j-1} + V_{j+1} y_{i,\,j+1} - L_j x_{ij} - V_j y_{ij} = a_{ij}; \qquad (3)$$

$$y_{ij} = K_{ij} x_{ij};$$

$$L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - L_j h_j - V_j H_j = C_j,$$

unde indicele i precizează componentul, iar j — talerul.

După cum se observă, acest model este analitic, fiind compus din relații de bilanț material, echilibru interfazic și bilanț termic. Termenii A_j, a_{ij} și C_j sînt egali cu zero în cazul în care modelul descrie comportarea în regim staționar a talerului teoretic j și diferiți de zero pentru regimul dinamic, cînd au semnificația unor variații a acumulărilor de masă sau căldură pe talerul respectiv.

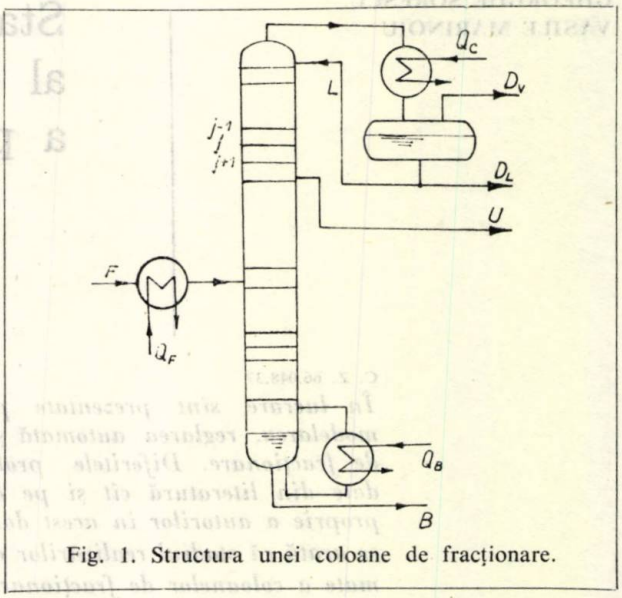


Fig. 1. Structura unei coloane de fracționare.

Relațiile (3) alcătuiesc un sistem de ecuații neliniar, neliniaritatea datorîndu-se în primul rînd constantei de echilibru K_{ij} care este funcție de temperatură, presiune și concentrații în cele două faze.

Obținerea informației necesare cu ajutorul modelului (3) necesită tratarea acestuia cu tehnici de calcul numeric corespunzătoare. Pentru regimul staționar, cînd modelul matematic (3) se reduce în mod curent la un sistem de ecuații algebrice neliniare, există algoritmi de soluționare performanți, utilizați curent în cercetarea, proiectarea și exploatarea coloanelor de fracționare [19]. Situația este însă total diferită pentru modelul matematic în regim dinamic. În regim dinamic, modelul matematic (3) conduce la un sistem de ecuații diferențiale neliniare, care, după cunoștințele autorilor, este rezolvat efectiv numai pentru coloane de fracționare cu număr mic de talere, destinate separării amestecurilor binare. Încercările autorilor de aplicare a algoritmilor de rezolvare numerică a sistemelor de ecuații diferențiale ordinare sau a unor programe publicate [8] la separarea amestecurilor multicomponente în coloane cu număr mare de talere, cu parametri comparabili coloanelor industriale, nu au condus pînă în prezent la rezultate concludente. Cauzele majore ale acestei situații se datoresc atît instabilității numerice cît și timpilor mari de calcul. Apreciem că simularea comportării dinamice a coloanelor de fracționare industriale a amestecurilor componente prin rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale (3) constituie o problemă foarte importantă care trebuie să își găsească rezolvarea în viitorul apropiat.

Construirea sistemelor de reglare automată cu acțiune după perturbație a necesitat utilizarea caracteristicilor dinamice ale coloanelor de fracționare, pentru anumite canale, prezentate cantitativ și în forme relativ simple. Așa este cazul canalelor alimentare coloană — compoziție distilat și alimentare coloană — compoziție produs din bază pentru care se folosesc aproximări de forma:

$$Y_{(s)} = \frac{be^{-\tau s}}{(a_1 s + 1)(a_2 s + 1)}, \qquad (4)$$

urmînd ca mărimile b, τ, a_2 şi a_1 să fie precizate pentru fiecare canal şi proces de fracţionare în parte [11, 19, 21]. Utilizarea eficientă a unor asemenea funcţii de transfer necesită însă acumularea şi sintetizarea unor date stabilite fie prin simulare cu ajutorul unor modele matematice de forma (3), fie experimental. În prezent acest proces de acumulare şi sintetizare a unor asemenea date se găseşte abia la începutul său.

Introducerea calculatoarelor de proces pentru conducerea automată a instalaţiilor tehnologice a fost îngreuiată (fenomen remarcat şi în prezent), printre altele, de lipsa modelelor matematice adecvate pentru procesele respective, aspect valabil şi pentru procesele de fracţionare.

Prezenţa calculatoarelor de proces în instalaţii facilitează stabilirea unor modele matematice simplificate deduse cu ajutorul tehnicii ecuaţiilor de regresie prin prelucrarea datelor obţinute fie pe cale experimentală, fie în urma simulării procesului cu modele analitice de forma (3).

O altă problemă foarte importantă, cu implicaţii directe imediate, vizează scopul pentru care este destinat modelul matematic ce urmează a fi stabilit, şi anume: pentru reglarea automată sau pentru conducere optimală automată. Paragrafele următoare ale acestei lucrări sînt astfel prezentate încît ţin seama de acest aspect. În acest paragraf se subliniază numai faptul că elementele componente ale celor trei vectori, şi în primul rînd al vectorului comandă, sînt diferite pentru fiecare din cele două cazuri.

Reglarea automată a proceselor de fracţionare

În prezent există o varietate relativ mare a sistemelor de reglare automată utilizate în tehnica proceselor de fracţionare, toate fiind construite cu scopul declarat de a menţine constantă, la valoarea impusă, calitatea produselor separate. Această mare diversitate nu se bazează însă, decît parţial, pe rezultatele cantitative ale analizei comportării în regim staţionar şi dinamic ale coloanelor de fracţionare în cauză. Cele mai multe dintre acestea sînt bazate, dimpotrivă, pe unele considerente sumare privind funcţionalitatea coloanelor de fracţionare respective. În acest sens sînt de

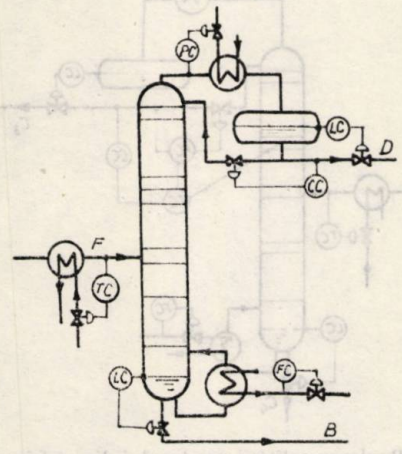


Fig. 2. Reglarea directă a calităţii produselor separate.

subliniat observaţiile şi rezultatele obţinute de Shinskey care au fost sintetizate în lucrarea [15].

Această realitate se datoreşte, printre altele, dimensiunilor mari şi foarte mari ale modelelor matematice asociate coloanelor de fracţionare industriale care au condus, cel puţin pînă în urmă cu cîţiva ani, la dificultăţi în simularea acestora cu ajutorul tehnicii de calcul existente. Deşi la începuturile abordării simulării sistemelor de reglare automată a proceselor de fracţionare au fost obţinute unele rezultate importante, însă pe coloane de fracţionare cu număr mic de echilibre, cum sînt cele stabilite de Rosenbrock [13], cercetările ulterioare nu au continuat pe această linie, tocmai din motivul subliniat.

Una dintre problemele insuficient clarificate este aceea a numărului de sisteme de reglare automată, respectiv a numărului mărimilor care trebuie şi care pot fi menţinute constante la o coloană de fracţionare.

Este cunoscut că menţinerea constantă a unui element din vectorul mărime de ieşire $\mathbf{x}_e$, în condiţiile modificării valorilor perturbaţiilor, necesită existenţa unui agent de reglare, ceea ce permite realizarea fizică a unui sistem de reglare automată (SRA). Pe această bază rezultă că pentru coloanele de fracţionare cu structura din figura 1, numărul elementelor vectorului $\mathbf{x}_m$ limitează la opt numărul de SRA. Stabilirea perechilor agent de reglare—mărime reglată este deosebit de importantă, de aceasta depinzînd funcţionarea corespunzătoare a procesului reglat. Pentru procesul de fracţionare această alegere presupune considerarea următoarelor aspecte:

— importanţa mărimii reglate asupra procesului de fracţionare;

— proprietăţile statice şi dinamice ale canalului agent de reglare — mărime reglată;

— efortul tehnico-economic implicat de utilizarea unor traductoare specializate (analizoare în flux).

Două dintre componentele vectorului $\mathbf{x}_m$ servesc pentru stabilizarea nivelului în baza coloanei şi în vasul de reflux, debitul Q_F al agentului termic este utilizat curent pentru reglarea temperaturii alimentării, iar o altă componentă serveşte pentru reglarea presiunii în coloană. Pentru reglarea calităţii produselor separate rămîn disponibili trei agenţi de reglare (cazul coloanei reprezentate în figura 1), iar în mod curent pentru coloanele fără nici o fracţie laterală, numai doi. Deoarece cazul coloanelor de fracţionare fără fracţii laterale este mai simplu, autorii se referă mai întîi la acestea.

Diversitatea mare a sistemelor de reglare automată a coloanelor de fracţionare utilizate pînă în prezent poate fi grupată în două categorii:

— sisteme de reglare a calităţii produselor separate care au la bază legea reglării după abatere (figurile 2 şi 3);

— sisteme de reglare automată a calităţii produselor care au la bază legea reglării după perturbaţie (figura 4).

Sistemele de reglare din ambele categorii permit reglarea calităţii produselor separate cu ajutorul a două dintre următoarele patru mărimi de execuţie, şi anume: debitele agentului termic din bază Q_B, refluxului L, distilatului D şi produsului de bază B. Astfel SRA din figurile 2 şi 3 reglează calitatea pro-

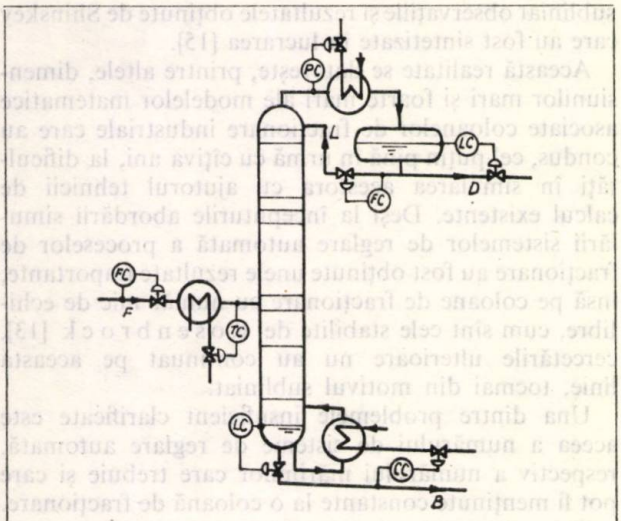


Fig. 3. Reglarea directă a calității produsului din bază

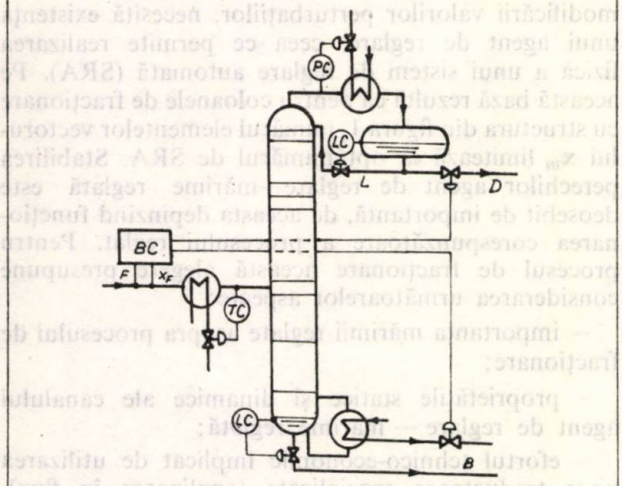


Fig. 4. Reglarea după perturbație a coloanei.

duselor cu ajutorul debitelor de reflux și agent termic din bază, iar SRA din figura 4 — cu ajutorul debitelor distilatului și agentului termic din bază. Așa cum s-a reliefat, toți ceilalți agenți de reglare sînt utilizați pentru menținerea constantă a unor mărimi implicate de funcționalitatea coloanei. Așadar, pentru coloanele de fracționare, reglarea calității produselor se poate face prin utilizarea numai a două mărimi de execuție.

Sistemele de reglare automată a calității produselor reprezentate în figurile 2 și 3 sînt construite avînd la bază traductoare de concentrație, cum sînt, în cele mai multe cazuri, cromatografele de proces. Aceasta înseamnă că SRA-C din figura 2 reglează concentrația componentului cheie-greu, ca impuritate, în produsul de vîrf, iar SRA-C din figura 3 menține constantă concentrația componentului cheie-ușor, ca impuritate, în produsul din bază. În primul caz, distilatul este produsul cel mai important; în al doilea caz, produsul din bază este superior celui din vîrf. În mod curent, astăzi, în puține cazuri cele două SRA se construiesc cu traductoare de concentrație, motivul principal constînd în prețul ridicat al analizoarelor. În locul reglării concentrației, calitatea separării produsului important este menținută aproximativ la nivelul dorit prin reglarea temperaturii în vîrf sau bază, însoțită de analiza la laborator a celor două produse. În ultimul timp însă, costurile ridicate ale energiei și materiei prime, pe de o parte, și ieftinirea și creșterea siguranței în funcționare a analizoarelor, pe de altă parte, au condus tot mai mult la reconsiderarea utilizării cromatografelor de proces în realizarea sistemelor de reglare automată [14, 17, 18].

Reglarea calității produselor separate cu ajutorul sistemelor de reglare după abatere, simple, fără compensarea interacțiunii, nu se poate face simultan atît în vîrf, cît și la bază. Acesta este motivul pentru care reglarea calității produselor separate se face cu un singur SRA, amplasat la vîrful sau la baza coloanei, în funcție de importanța celor două produse separate.

Sistemele de reglare după abatere prezentate în figurile 2 și 3 au structura de bază, adică cea mai simplă. Acest mod de reprezentare s-a adoptat numai pentru a indica perechile mărime reglată — mărime de execuție. În realitate, unele din aceste sisteme de reglare automată au o structură mai complicată, astfel încît performanțele procesului de reglare să atenueze efectele negative atît ale inerției foarte mari, cît și ale neliniarității procesului de funcționare. Un exemplu în acest sens îl constituie cel din figura 5 prezentat în lucrarea [18] destinat unei coloane de depropanizare. După cum se observă, mărimea reglată este concentrația componentului cheie-greu, în cazul de față nC_4, iar mărimea de execuție — debitul refluxului. Sistemul conține trei regulatoare, de debit, de temperatură și de concentrație, dispuse în cascadă. SRA-D este cel mai rapid, iar SRA-C cel mai lent. Autorii lucrării amintite reliefează detaliat avantajele nete ale acestui sistem, care implementat pe o coloană existentă, în locul sistemului de reglare vechi, a fost amortizat într-un timp foarte scurt.

Sistemele automate bazate pe legea reglării după perturbație sînt de o diversitate mai mică, utilizarea lor la reglarea proceselor de fracționare fiind de dată mai recentă și anume de circa 15 ani. Sistemul de reglare după perturbație prezentat în figura 4 este tipic pentru procesele de fracționare. Perturbațiile

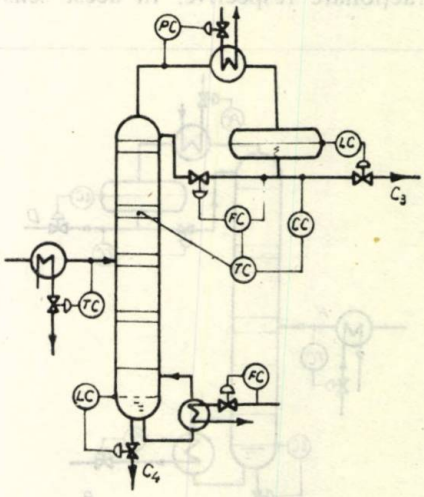


Fig. 5. Reglarea calității produsului din vîrf în cascadă cu temperatura din coloană și debitul refluxului.

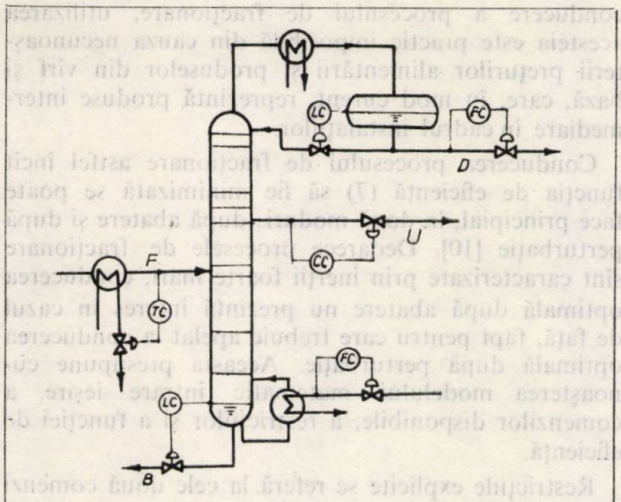


Fig. 6. Reglarea calității produsului extras lateral.

luate în considerare sînt debitul și compoziția alimentării iar mărimile de execuție — debitele produsului de vîrf și ale agentului termic din baza coloanei. Pe baza valorilor curente ale debitului și compoziției alimentării sînt calculate debitele distilatului și agentului termic, astfel încît compoziția produselor separate să nu varieze atunci cînd se modifică valorile celor două perturbații luate în considerare. Autorii care au implementat asemenea sisteme subliniază avantajele practice efective ale comportării coloanelor echipate cu sisteme de reglare după perturbație [10, 12]. În esență aceste avantaje constau din mărirea capacității de prelucrare cu circa 25% pe seama micșorării circulației interne, îmbunătățirea calității produselor separate și asigurarea unei funcționări mai liniștite a coloanei. După cunoștințele autorilor, în țara noastră nu există coloane de fracționare echipate cu sisteme de reglare după perturbație. Dificultățile legate de elementele de calcul, de întîrziere și de analiză nu sînt justificate în raport cu avantajele nete ale acestor sisteme, foarte indicate pentru unele separări dificile și cu perturbații mari în alimentare.

În cazul coloanelor cu fracții laterale, cu condensare totală la vîrful coloanei, pentru reglarea calității produselor separate rămîn disponibili, așa cum s-a arătat, trei agenți de reglare. În figura 6 este prezentată una dintre soluțiile frecvente pentru asemenea coloane. Produsul principal separat este extras lateral, pe unul din talerele coloanei, acolo unde concentrația acestuia atinge un maxim. La vîrful coloanei crește concentrația componenților mai ușori, fiind extrași sub forma unei purje, în mod curent la un debit constant. Cele trei mărimi de execuție cu ajutorul cărora se poate regla calitatea produselor separate sînt: debitul căldurii introduse la bază, al produsului lateral și al purjei de la vîrful coloanei.

Din punctul de vedere al importanței mărimii reglate asupra procesului de fracționare, calitatea produselor separate trebuie să aibă la bază reglarea concentrației unuia dintre cei doi componenți-cheie, așa cum este indicat în sistemele din figurile 2, 3, 5 și 6. Conducerea procesului de fracționare astfel încît să se obțină produse cu compoziții strict necesare permite obținerea unor economii importante de energie și materie primă, fapt pentru care reglările de concentrație vor cunoaște în viitor o utilizare din ce în ce mai frecventă.

Din punct de vedere dinamic, rezultate promițătoare au fost obținute cu ajutorul tehnicii reglării modale [5]. Analiza influenței modurilor (perechi vector propriu — valoare proprie ale matricei de stare) asupra calității produselor separate în vîrf și bază a condus la crearea unor sisteme de reglare modală, cu informații incomplete asupra stării coloanei, însă cu o structură simplă, realizabilă cu elemente de automatizare convenționale. În figura 7 este prezentat, spre exemplificare, un asemenea sistem [5]. Comenzile pentru reflux și căldură în bază sînt determinate pe baza a patru temperaturi de-a lungul coloanei, locul de amplasare a celor patru traductoare și valorile coeficienților a_{11}, a_{12}, . . ., a_{24} fiind stabilite pe baza analizei și sintezei modale a acestui sistem.

Numeroasele sisteme de reglare a diferențelor de temperatură în coloane, realizate mult mai devreme, pe baza unor considerente funcționale și experimentale, își găsesc o justificare teoretică deplină odată cu punerea bazelor reglării modale.

Investigațiile și realizările de pînă acum în domeniul reglării automate a proceselor de fracționare și al elementelor de automatizare permit observația că în viitor se vor continua eforturile de construire a sistemelor de reglare a calității produselor separate, ceea ce înseamnă reglări de concentrație, care să posede și capacitatea de economisire a energiei și a materiei prime.

Conducerea optimală

Despre conducerea optimală a proceselor de fracționare s-a vorbit și se vorbește încă foarte mult, problema rămînînd, practic, la nivel de dorință. Deși operarea optimală a coloanelor de fracționare constituie o sursă foarte importantă de economisire a energiei și a materiei prime, lucrările teoretice și aplicative în acest domeniu sînt insuficiente. Anisimov și colaboratorii abordează această problemă mai

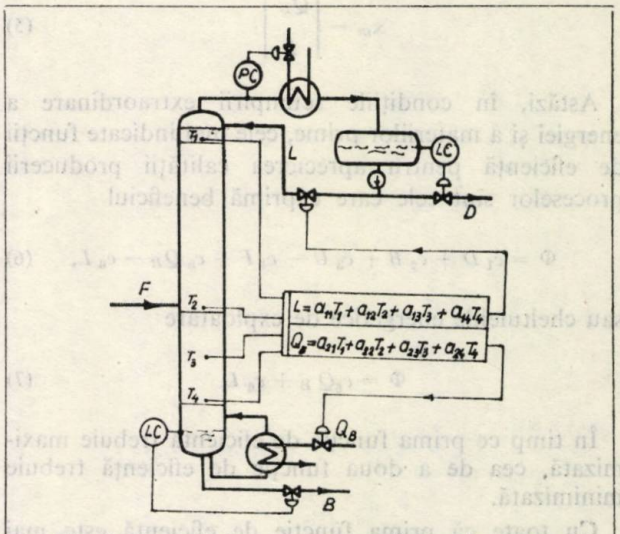


Fig. 7. Exemplu de reglare modală a unei coloane.

puțin realist [1], Shinskey, Stanton și Sterling dau unele indicații și fac unele considerații practice mai interesante [15, 18] iar Marinoiu și Strătulă analizează această problemă pentru unele coloane de superfracționare [9]. Analizînd atît lucrările asupra acestui domeniu publicate cît și unele indicații sumare privind unele aplicații practice se poate considera că problema conducerii optimale a proceselor de fracționare se află într-o fază incipientă.

Definirea problemei de conducere optimală în cazul unui proces de fracționare necesită precizarea elementelor: scopul care trebuie atins, comenzile disponibile și funcția de eficiență a conducerii sistemului.

În cazul coloanelor de fracționare, scopul care se urmărește a fi atins îl reprezintă separarea produselor de vîrf, din bază și lateral, astfel încît acestea să posede anumite compoziții.

Sistemul care se urmărește a fi condus se compune în cazul de față, atît din coloana propriu-zisă cît și din elementele de automatizare cu ajutorul cărora s-au realizat buclele de reglare automată. Datorită acestui fapt, unele comenzi vor fi realizate efectiv prin intermediul unor sisteme de reglare automată, prin modificarea valorilor prescrise ale acestora. De altfel, în cazul conducerii optimale, elementele vectorului comandă $\mathbf{x}_m$ din relația (2) necesită o analiză atentă, componența acestuia fiind în mod curent mai restrînsă. Așadar, pentru stabilirea componenței vectorului comandă trebuie pornit de la analiza coloanelor reglate automat, așa cum acestea sînt prezentate în figurile 2, 3, ..., 6.

Procesele de fracționare în marea lor majoritate sînt operate, în prezent, la presiunea constantă, impusă, printre altele, de mediul de condensare la vîrful coloanei disponibil. Debitul agentului termic Q_F este utilizat pentru reglarea temperaturii alimentării, iar alte două debite, de exemplu D și B, sînt utilizate pentru reglarea nivelelor în vasul de reflux, respectiv în bază. În acest mod, pentru coloanele fără produs extras lateral, rezultă că sînt disponibile două comenzi: debitul agentului termic Q_B din bază și debitul refluxului exterior L (sau debitul produsului de vîrf D).

$$\mathbf{x}_m = \begin{bmatrix} Q_B \\ L \end{bmatrix}. \tag{5}$$

Astăzi, în condițiile scumpirii extraordinare a energiei și a materiilor prime, cele mai indicate funcții de eficiență pentru aprecierea calității producerii proceselor sînt cele care exprimă beneficiul

$$\Phi = c_1 D + c_2 B + c_3 U - c_4 F - c_5 Q_B - c_6 L, \tag{6}$$

sau cheltuielile energetice de exploatare

$$\Phi = c_5 Q_B + c_6 L. \tag{7}$$

În timp ce prima funcție de eficiență trebuie maximizată, cea de a doua funcție de eficiență trebuie minimizată.

Cu toate că prima funcție de eficiență este mai completă în ceea ce privește măsurarea efortului de conducere a procesului de fracționare, utilizarea acesteia este practic imposibilă din cauza necunoașterii prețurilor alimentării și produselor din vîrf și bază, care, în mod curent, reprezintă produse intermediare în cadrul instalațiilor.

Conducerea procesului de fracționare astfel încît funcția de eficiență (7) să fie minimizată se poate face principial, în două moduri: după abatere și după perturbație [10]. Deoarece procesele de fracționare sînt caracterizate prin inerții foarte mari, conducerea optimală după abatere nu prezintă interes în cazul de față, fapt pentru care trebuie apelat la conducerea optimală după perturbație. Aceasta presupune cunoașterea modelului matematic intrare—ieșire, a comenzilor disponibile, a restricțiilor și a funcției de eficiență.

Restricțiile explicite se referă la cele două comenzi Q_B și L (sau D), iar cele implicite au în vedere puritățile celor două produse de la vîrf și bază. Limitele minime ale comenzilor Q_B și L sînt determinate din condiția desfășurării procesului de fracționare, iar cele maxime — din condiția evitării antrenărilor și înecării coloanei. Limitele inferioare și superioare privind calitatea produselor din vîrf și bază sînt fixate prin condițiile de puritate impuse acestora.

Cu aceste observații, formularea matematică a problemei de optim în regim staționar pentru procesele de fracționare, fără fracții laterale, este:

$$\begin{gathered} \min_{\{Q_B,\ L\}} \Phi\ (Q_B,\ L); \\ X_{DCGm} \leqslant X_{DCG}(Q_B,\ L) \leqslant X_{DCGM}; \\ X_{BCUm} \leqslant X_{BCU}\ (Q_B,\ L) \leqslant X_{BCUM}; \\ Q_{Bm} \leqslant Q_B \leqslant Q_{BM}; \\ L_m \leqslant L \leqslant L_M, \end{gathered} \tag{8}$$

în care valorile componentelor vectorului perturbație sînt presupuse constante, egale cu cele măsurate direct.

Atunci cînd valorile pe care le iau componentele vectorului perturbație $\mathbf{X}_p$ se modifică, problema de optim (8) trebuie din nou rezolvată.

Problema de optim analizată tratează numai aspectele privind regimul static. Deoarece inerția coloanelor de fracționare este foarte mare, prezintă importanță practică și abordarea problemei de optim în regim dinamic. După cunoștințele autorilor, această problemă nu este rezolvată teoretic satisfăcător, pînă în prezent, la nivelul coloanelor industriale. În această situație, aplicarea compensării, cunoscută de la reglarea după perturbație, poate fi utilizată cu rezultate dintre cele mai bune [10].

Atît din observațiile autorilor asupra coloanelor industriale, cît și din sursele bibliografice [17, 18] rezultă existența unor rezerve importante privind atît economisirea de energie, cît și creșterea recuperării produselor prețioase din alimentare. În mod curent procesele de fracționare sînt operate astfel încît, în condițiile modificării valorilor perturbațiilor, concentrația produsului principal să nu fie „influențată".

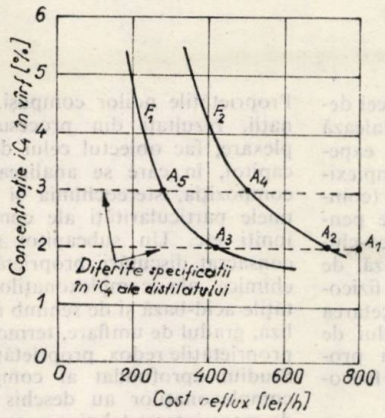


Fig. 8. Variația concentrației iC_4 în funcție de costul refluxului.

Un asemenea punct de operare este cel indicat cu A_1 (fig. 8) pentru care costurile de exploatare sînt mult mai mari decît cele corespunzătoare punctelor A_2 și A_3 asociate alimentărilor minimă F_1 și maximă F_2.

În afara efortului de modelare matematică și rezolvare a problemei matematice de optim, implementarea problemelor de conducere optimală a proceselor de fracționare necesită utilizarea analizoarelor de proces (în mod curent cromatografe de proces), a unor traductoare de debit cu o clasă de precizie sporită și a elementelor de calcul. Introducerea pe scară largă a microprocesoarelor rezolvă în prezent pe deplin necesitățile de calcul. Deși pentru țara noastră cromatografele de proces reprezintă o problemă mai dificilă, în prezent rezolvîndu-se prin import, efortul financiar pentru investiția în echipamentul de analiză și calcul se dovedește pe deplin justificat dacă se are în vedere experiența acumulată și rezultatele avantajoase obținute pe plan mondial în această direcție.

Concluzii

În lucrare au fost prezentate principalele probleme ce caracterizează stadiul actual privind modelarea, reglarea automată și conducerea optimală a proceselor de fracționare. Nivelul atins în acest domeniu este analizat atît pe baza realizărilor obținute pe plan mondial și național, cît și a observațiilor rezultate din experiența autorilor. Din lucrare se desprinde concluzia că realizările din acest domeniu permit crearea în prezent și în viitorul apropiat a unor sisteme de reglare și conducere automată care îmbunătățesc substanțial eficiența procesului de fracționare privind economia de energie și valorificarea materiilor prime.

Notații

A — acumulare lichid pe taler;
a — acumulare component pe taler, constantă de timp;
B — debitul produsului din bază;
$\mathbf{B}$ — vectorul produs din bază;
b — coeficient de transfer;
C — acumulare de căldură pe taler
D — debitul distilatului;
$\mathbf{D}$ — vector asociat distilatului;
F — debitul de alimentare;
$\mathbf{F}$ — vector asociat alimentării;
H — entalpie vapori;
h — entalpie lichid;
K — constantă de echilibru;
L — reflux;
$\mathbf{L}$ — vector asociat refluxului;
P — presiune;
s — variabilă complexă;
T — temperatura;
U — debitul fracției laterale;
$\mathbf{U}$ — vector asociat fracției laterale;
V — debitul de vapori;
Q — debit;
$\mathbf{Q}$ — vector asociat agenților termici;
x — concentrație component în faza lichidă;
$\mathbf{X}$ — vector comandă, perturbație sau ieșire;
y — concentrație component în faza vapori;
τ — timp mort
Φ — funcție de eficiență;
CC — reglare concentrație;
FG — reglare debit;
LC — reglare nivel;
PC — reglare presiune;
TC — reglare temperatură

Indici inferiori

B — bază;
C — condensator, cheie;
D — distilat;
e — ieșire;
F — alimentare;
G — component greu;
i — component;
j — taler;
m — comandă, minim;
M — maxim;
n — numărul componenților;
p — perturbație;
U — produs lateral, component ușor
V — vîrf.

Indici superiori

T — transpus

Bibliografie

1. ANISIMOV, N. I. ș. a. Matematicescoe modelirovanie i optimizatia rectificationih ustanovok. Izdatelstvo Himia, Moskva, 1975.
2. BARTOLINI, P. La revista dei combistibili, **34**, nr. 1, 1980, p. 2.
3. CHIN, G. T. Hydrocarbon Processing, **59**, nr. 10, 1979, p. 145.
4. ECKELMANN, W. Regelungstechnische Praxis,**22**, nr. 4, 1980, p. 147.
5. HECKLE, M., SEID, B. Regelungstechnik und Prozeß-Datenverarbeitung **21**, nr. 8, 1973, p 250.
6. LATOUR, P. R. Hydrocarbon Processing, **59**, nr. 6, 1979, p. 73.
7. LIEBERMAN, P. N. Hydrocarbon Processing, **58**, nr. 2, 1978, p. 93.
8. LUYBEN, L. W. AICHE Journal, **18**, nr. 1, 1972, p. 104.
9. MARINOIU, V., STRATULĂ, C. Rev. Chim., **30**, nr. 4, 1979, p. 355.
10. MARINOIU, V. Automatizarea proceselor petrochimice. Ed. didactică și pedagogică, București, 1979,
11. MOCZEK, S. I., OTTO, E, R., WILLIAMS, J. T. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **55**, nr. 55, 165, p. 136.
12. NIESENFELD, E., MIYASAKI, K. R. Regelungstechnische Praxis und Prozess-Rechentechnik, **21**, nr. 7, 1973, p. 160.
13. ROSENBROCK, H.H., TEIVENDEIL, A. B., STORI, K. CIALIS, D.A. Trudi 1. Mejdunarodnovo Kongressa Mejdunarodnoi Federatii po Avtomaticeskomu Upravleniu. Izd. Akademii Nauk S.S.S.R., 6. Moskva, 1961.
14. RYSKAMP, J. C. Hydrocarbon Processing, **60**, nr. 6, 1980, p. 251.
15. SHINSKEY, G. F. Distillation Control for Productivity and Energy Conservation. McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.
16. SILBERBERGER, F. Modellbildung, Simulation und Regelung einer Extraktiv-Distillationskolonne. Disertation, Universität, Stuttgart, 1979.
17. SMITH, E.D., STEWART, S. W., GRIFFIN, E. D. Hydrocarbon Processing, **58**, nr. 2, 1978, p. 99.
18. STANTON, D. B., STERLING, A. M. Hydrocarbon Processing, **59**, nr. 11, 1979, p. 275.
19. STRATULĂ, C., MARINOIU, V., SORESCU, GH. Metode și programe de calcul al proceselor de distilare, fracționare și absorbție. Ed. tehnică, București, 1976.
20. TRILLING, U. und KLEIN, H. J. Regelungstechnik, **27**, nr. 2, 1979, p. 37.
21. WAHL, F. E., HARRIOT, P. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., 9. nr. 3, 1970, p. 396.

Intrat în redacție: 18. VI. 1981

recenzii

K. M., SALDADZE, KOPÎLOVA-VALOVA, V. D.: Kompleksoobrazuiuşcie ionitî (Kompleksitî). **Ioniţi complexanţi (Complexiţi)**, Ed. Himiia, Moscova, 1980, 336 pag.

Ioniţii ale căror grupe funcţionale sînt capabile să formeze legături donor-acceptor (de coordinare) cu molecule sau ioni din soluţia introdusă în sistem, sînt denumiţi ioniţi complexanţi sau complexiţi. Aspectele teoretice şi practice privind complexiţii au constituit obiectul unui mare număr de lucrări în literatura de specialitate iar autorii, dispunînd şi de o experienţă personală de mai multe decenii în acest domeniu (în calitate de conducători ai unor colective de profil din Institutul de cercetări pentru mase plastice), şi-au asumat sarcina deloc uşoară de a sistematiza volumul imens de date existent.

Primul din cele şapte capitole ale cărţii prezintă metodele de sinteză grupate în: sinteze bazate pe transformări polimeranaloge, sinteze prin polimerizarea monomerilor cu grupe funcţionale adecvate şi sinteze prin policondensare. Un subcapitol distinct grupează metodele de sinteză (polimerizare şi policondensare) pentru complexiţii amfoteri (poliamfoliţi). Principalele aspecte ale procesului complicat de complexare pe polimeri reticulaţi chimic-activi sînt discutate în cel de-al doilea capitol analizîndu-se natura interacţiunii acestor polimeri cu celelalte componente ale sistemului şi caracteristicile procesului de interacţiune ce are loc, examinîndu-se natura legăturii ce se formează între ionii metalelor tranziţionale şi grupele funcţionale, principalele caracteristici energetice şi cinetice ale sorbţiei.

Deosebit de interesant ne apare cel de-al treilea capitol în care autorii etalează şi analizează prin prisma propriei experienţe metodele de investigare a complexiţilor şi a formei lor complexate (complexonaţi), grupate astfel: metode pentru cercetarea proprietăţilor fizico-chimice (privind proprietăţile acid-bază, de sorbţie, de complexare, cinetice, fizico-mecanice) şi metode pentru cercetarea complexonaţilor (structura centrului de coordinare, a reţelei polimere, a proprietăţilor redox, a proprietăţilor fizico-mecanice, catalitice etc.).

Cel de-al patrulea capitol este rezervat discutării influenţei naturii chimice şi structurii fizice a complexiţilor asupra proprietăţilor lor de sorbţie fiind deja bine stabilit că nu numai natura monomerilor iniţiali determină selectivitatea complexiţilor sintetizaţi ci, în măsură mai mare sau mai mică, aceasta este determinată şi de modul de reglare a structurării (prin folosirea unor componente capabile să introducă punţi intercatenare) ceea ce are drept consecinţă modificarea interacţiunilor intra- şi intercatenare. De asemenea, modificarea caracteristicilor de porozitate, introducerea unui solvent inert pentru sistemul ionic dar apt să umfle reţeaua polimerului, varierea gradului de protonare etc. sînt mijloace specifice şi demne de luat în considerare nu numai pentru interesul teoretic ci şi pentru scopuri practice.

În capitolul următor vine rîndul să se discute influenţa compoziţiei soluţiei asupra proprietăţilor sorbtive ale complexiţilor şi, în acest context, se prezintă influenţa *p*H, a naturii solventului, a naturii şi stării ionilor metalici, a concentraţiei componentelor soluţiei.

Proprietăţile noilor compuşi, complexonaţii, rezultaţi din procesul de complexare, fac obiectul celui de-al şaselea capitol, în care se analizează pe rînd compoziţia, stereochimia şi stabilitatea, unele particularităţi ale complexării pe ioniţi etc. Un subcapitol special este consacrat discutării proprietăţilor fizico-chimice ale complexonaţilor: proprietăţile acid-bază şi de schimb ionic, hidroliza, gradul de umflare, termostabilitatea, proprietăţile redox, proprietăţile sorbtive. Studiul aprofundat al complexiţilor şi complexonaţilor au deschis perspective de mare interes tehnico-economic pentru aplicarea acestora în domenii de o mare varietate (sorbţia acizilor organici, purificarea solvenţilor organici, descompunerea substanţelor complexe, dizolvarea precipitatelor, schimbători de electroni, aplicarea în cataliză etc.) ţinînd seama că pentru una şi aceeaşi natură chimică şi structură fizică a polimerului, proprietăţile sale chimice, fizico-chimice şi fizice sînt dependente de starea grupelor funcţionale într-o aşa de mare măsură încît diferitele forme (protonat, deprotonat, complexat, sare internă) pot şi trebuie să fie considerate ca forme diferite ale polimerilor chimic-activi.

Această lucrare, prin natura subiectului tratat, prezintă interes pentru multe şi diferite categorii de specialişti fie că se interesează de sinteza şi proprietăţile ioniţilor fie că au în preocupările lor aplicaţii specifice. Prin nivelul înalt al tratării subiectului, prin explorarea practic exhaustivă a literaturii, prin sistematizarea cu competenţă şi discernămînt a materialului experimental şi teoretic, această monografie este destinată să devină o carte de referinţă.

G. IVAN

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 1—31 AUGUST 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuieşte STAS
1	2	3	4	5
		L. — INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 41	9294—82	Cauciuc. Determinarea caracteristicilor de vulcanizare cu reometrul cu disc oscilant	82—03—01	9294—73

NICOLAE BONCIOCAT
MIRCEA BORDA
SERGIU BORCA
LILIANA IVANOV

Metodă și electrod-sumă pentru determinarea concentrației totale de ioni liberi din soluții. I

C. Z. 543.257.1

Se prezintă un electrod principial nou, bazat pe teoria potențialelor de difuziune, a cărui tensiune electrică depinde liniar de logaritmul conductivității soluției în care este introdus și o metodă potențiometrică directă de determinare a concentrației totale (în echivalenți/l) de ioni liberi dintr-o soluție cu ajutorul acestui nou tip de electrod.

A new-principle electrode based on the diffusion potential theory, whose electric tension linearly depends on the logarithm of the conductivity of the solution is presented. A new direct potentiometric method of determining the total concentration (in equiv/l) of free ions present in a solution by means of this new electrode is reported.

Описывается принципиально новый электрод, основанный на теории диффузионного потенциала, электрическое напряжение которого линейно зависит от логарифма электропроводности раствора в котором он погружается. Приводится, также метод определения общей концентрации (в экв/л) свободных ионов в растворе при помощи нового типа электрода.

În această lucrare se descrie un nou tip de electrod care are proprietatea că răspunsul său potențiometric depinde liniar de logaritmul sumei produselor dintre concentrație și mobilitate corespunzătoare tuturor ionilor liberi din soluția în care este introdus. Noul electrod denumit „electrod-sumă", reprezintă primul electrod complet neselectiv descris în literatura de specialitate, în sensul că permite instituirea unei metode pentru estimarea sumei concentrațiilor tuturor ionilor liberi prezenți în soluție.

Principiul, modul de realizare și folosire, cît și diversele aplicații ale electrodului-sumă au format obiectul unui brevet R.S.R. de invenție [1].

În cele ce urmează se prezintă principiul de funcționare al acestui nou tip de electrod, se elaborează teoretic și experimental o metodă de determinare a concentrației totale de ioni liberi dintr-o soluție, bazată tocmai pe folosirea acestor electrozi-sumă și în fine se exemplifică această metodă pe cazul unor soluții conținînd ioni mono- și bivalenți.

Electrod-sumă

Fie următorul lanț electrochimic:

$$\mathrm{Hg/Hg_2Cl_2/KCl(saturat)} \parallel \text{soluție specială } (c) \parallel \text{soluție-test}$$

$$\mathrm{I} \quad \mathrm{II} \quad \mathrm{III} \quad g_D \quad \mathrm{IV} \quad g'_D \quad V \qquad (1)$$

Dr. ing. NICOLAE BONCIOCAT, dr. chim. MIRCEA BORDA, fiz. SERGIU BORCA și chim. LILIANA IVANOV, ICECHIM — București, Institutul de energetică chimică și biochimică.

alcătuit dintr-un electrod de referință (pentru exemplificare s-a ales un electrod de calomel saturat), în contact printr-o primă joncțiune lichidă cu o soluție specială, soluție care mai este în contact printr-o a doua joncțiune lichidă cu soluția de determinat. Soluția specială poate fi formată de exemplu, dintr-un singur electrolit 1:1-valent, care îndeplinește însă următoarele două condiții:

— concentrația electrolitului c echivalent / l este cu cel puțin un ordin de mărime mai mare decît suma concentrațiilor (în echivalent / l) tuturor ionilor liberi prezenți în soluția-test;

— mobilitatea cationului diferă semnificativ de cea a anionului.

Tensiunea electrică a lanțului electrochimic (1) se poate scrie:

$$g = g_S + g'_D \qquad (2)$$

unde:

$$g_S = \Phi_{\mathrm{I}} - \Phi_{\mathrm{III}} + g_D \qquad (2')$$

Prin g_D, g'_D s-au notat tensiunile electrice de difuziune la joncțiunile lichide respective (adică $g_D = \Phi_{\mathrm{III}} - \Phi_{\mathrm{IV}}$, $g'_D = \Phi_{\mathrm{IV}} - \Phi_V$), iar diferența de potențial $\Phi_{\mathrm{I}} - \Phi_{\mathrm{III}}$ reprezintă tensiunea electrică a electrodului de calomel saturat. Evident, la T și p date și pentru un electrod de referință dat, tensiunea electrică g_S are o valoare care depinde doar de compoziția soluției speciale, prin intermediul tensiunii electrice de difu-

ziune g_D corespunzătoare, iar pentru o soluție specială dată, tensiunea electrică g are o valoare care depinde doar de compoziția soluției-test, prin intermediul tensiunii electrice de difuziune g'_D corespunzătoare.

Lanțul electrochimic

$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl(saturat) \,||\, \text{soluție specială } (c) \qquad (3)$$

sau în general:

$$\text{Electrod de referință} \,||\, \text{soluție specială } (c) \qquad (3')$$

reprezintă „electrodul-sumă", avînd tensiunea electrică g_S, iar tensiunea electrică g (dată de relația (2)) reprezintă răspunsul său potențiometric în funcție de soluția-test în care este introdus.

Cît privește materializarea unui astfel de electrod, ea corespunde schemei:

$$\text{Electrod de referință} \,||\, \text{soluție specială } (c) \,||\, \qquad (4)$$

și prin urmare se poate folosi orice dispozitiv care permite menținerea soluției speciale într-un compartiment separat, ce vine în contact prin intermediul a două joncțiuni lichid — lichid cu electrodul de referință ales, respectiv cu soluția de determinat. De exemplu, se poate folosi cu succes corpul unui electrod de calomel saturat cu dublă joncțiune, astăzi ușor accesibil în comerț, cînd electrodul-sumă se realizează prin simpla introducere a soluției speciale respective în compartimentul exterior.

Pentru a găsi expresia lui g în funcție de compoziția soluției-test, rămîne să se explicitezе tensiunea electrică de difuziune g'_D corespunzătoare joncțiunii lichide dintre soluția specială și soluția-test.

Semnificația fizică a unei tensiuni electrice de difuziune, expresia sa termodinamică și principalele formule prin care poate fi aproximată valoarea ei (formula Henderson, respectiv Planck) pot fi găsite în literatura de specialitate [2—7]. În cele ce urmează se va folosi formula Henderson pentru exprimarea unei tensiuni electrice de difuziune. Formula Henderson poate fi scrisă în forma generală:

$$g_{D12} = \frac{RT}{F} \frac{\beta_2^* - \beta_1^*}{\beta_2 - \beta_1} \ln \frac{\beta_2}{\beta_1} \qquad (5)$$

unde indicii 1 respectiv 2 se referă la cele două soluții diferite puse în contact, iar β, β^* au expresiile:

$$\beta = \sum_k c_k u_k; \quad \beta^* = \sum_k c_k u_k / z_k \qquad (5')$$

unde u_k, respectiv z_k reprezintă mobilitățile relative (în Ω^{-1} cm^2 echivalent^{-1}) respectiv valențele algebrice ale ionilor liberi din soluție, iar concentrațiile c_k se exprimă în echivalent/l.

Se aplică formula Henderson joncțiunii lichide:

$$CA(c) \,||\, \underset{g'_D}{\text{soluție-test}} (\ldots, c_k \ldots) \qquad (6)$$

dintre electrolitul $CA(c)$ reprezentînd soluția specială și soluția-test. Rezultă:

$$g'_D = \frac{RT}{F} \frac{\sum_k c_k u_k / z_k - c(u_C - u_A)}{\sum_k c_k u_k - c(u_C + u_A)} \ln \frac{\sum_k c_k u_k}{c(u_C + u_A)}. \qquad (7)$$

În continuare, se presupun îndeplinite condițiile:

— u_C diferă semnificativ de u_A;

— concentrația soluției speciale este suficient de mare față de suma concentrațiilor tuturor ionilor liberi din soluția-test, pentru a fi valabile inegalitățile:

$$\sum_k c_k u_k \ll c(u_C + u_A); \qquad (8)$$

$$\sum_k c_k u_k / z_k \ll c(u_C - u_A). \qquad (8')$$

În aceste condiții, relația (7) devine:

$$g'_D = a + b \ln \sum_k c_k u_k \qquad (9)$$

unde:

$$a = \frac{RT}{F} \frac{u_A - u_C}{u_C + u_A} \ln c(u_C + u_A) \qquad (9')$$

$$b = \frac{RT}{F} \frac{u_C - u_A}{u_C + u_A} \qquad (9'')$$

și prin urmare, răspunsul potențiometric al electrodului sumă, va avea expresia:

$$g = g_S + a + b \ln \sum_k c_k u_k = a' + b \ln \sum_k c_k u_k, \qquad (10)$$

În concluzie, s-a elaborat un nou tip de electrod, electrod-sumă, care are proprietatea remarcabilă de a răspunde nernstian în raport cu $\sum_k c_k u_k$ (adică liniar în raport cu logaritmul acestei sume).

Metodă de determinare a concentrației totale de ioni liberi din soluții

Evident, tensiunea electrică g (dată de relația (10)) nu este accesibilă experimental. În schimb, se poate obține experimental tensiunea electrică a unei pile de concentrație cu transport fie de tipul:

$$\text{Electrod-sumă} \,||\, \text{soluție-test} \,||\, \text{electrod de referință} \qquad (11)$$

fie de tipul:

$$\text{Electrod sumă 1} \,||\, \text{soluție-test} \,||\, \text{electrod-sumă 2} \qquad (11')$$

Notînd prin g_R răspunsul potențiometric al electrodului de referință introdus în soluția-test (răspuns care din însăși definiția unui electrod de referință trebuie să fie practic independent de compoziția soluției-test), rezultă pentru tensiunea electrică a pilei (11) expresia:

$$U = a' - g_R + b \ln \sum_k c_k u_k \qquad (12)$$

În cazul pilei de concentrație (11'), fie g_1 și g_2 răspunsurile potențiometrice ale celor doi electrozi-sumă. Rezultă atunci:

$$U = g_1 - g_2 = a'_1 - a'_2 + (b_1 - b_2) \ln \sum_k c_k u_k \qquad (12')$$

După cum se vede, în ambele cazuri, tensiunile electrice U (accesibile experimental) depind liniar de logaritmul mărimii $\sum_k c_k u_k$ ce caracterizează global soluția-test, pantele și distanțele la origine ale acestor dependențe fiind constante pentru T și p date, întrucît în expresiile lor nu intervin nici un fel de mărimi care se referă la soluția-test.

Să presupunem acum că cei doi electrozi-sumă ce intră în alcătuirea pilei (11′) au pante opuse ca semn (de exemplu $b_1 < 0$ și $b_2 > 0$). Atunci panta dependenței U *vs* ln $\sum_k c_k u_k$ va fi $b_1 - b_2$ și va fi în valoare absolută mai mare decît $|b_1|$ sau $|b_2|$, obținîndu-se prin aceasta o amplificare semnificativă a semnalului analitic. Acesta este motivul pentru care este recomandabil să se folosească în practică pila de concentrație de tipul (11′) și nu de tipul (11). Din relația (9″) se vede că pentru a se obține doi electrozi-sumă cu pante opuse ca semn este necesar și suficient să se folosească două soluții speciale, prima avînd de exemplu, mobilitatea cationului mai mică decît a anionului, iar cea de-a doua invers.

Prin urmare, metoda de determinare a concentrației totale de ioni liberi din soluții folosește o pilă de concentrație de tipul (11′) a cărei tensiune electrică U depinde liniar de ln $\sum_k c_k u_k$ conform relației:

$$U = A + B \ln \sum_k c_k u_k. \qquad (13)$$

Revenind la relațiile (9′, 9″), nu trebuie să uităm că ele au fost obținute prin folosirea formulei Henderson pentru exprimarea potențialelor de difuziune, formulă care implică însă unele ipoteze simplificatorii, cum ar fi de exemplu considerarea mobilităților constante prin joncțiune, aproximarea activităților prin concentrații etc. Din acest motiv, se recomandă determinarea pantei (B) și a distanței la origine (A) pe cale experimentală în funcție de celula de lucru construită (deci de modul de realizare al joncțiunilor lichide respective), adică se recomandă aplicarea metodei dreptei de etalonare. Cu alte cuvinte, metoda de determinare elaborată constă în obținerea prealabilă a dreptei de etalonare (13) corespunzătoare celulei de lucru construite pentru materializarea pilei de concentrație cu transport (11′) și determinarea în continuare cu ajutorul acestei drepte de etalonare a valorii $\sum_k c_k u_k$ din valoarea experimentală U. Evident, pentru obținerea dreptei de etalonare se folosesc soluții de compoziții cunoscute, deci pentru care se pot obține prin calcul valorile $\sum_k c_k u_k$ corespunzătoare folosind pentru mobilitățile u_k valorile date în tabelele de specialitate.

Domeniul de interes pentru metodă este cel al unor concentrații totale $\sum_k c_k < 10^{-3}$ echivalent / l, domeniu în care mobilitățile ionilor devin practic independente de concentrație și sînt cuprinse (exceptînd ionii de H^+ și OH^-) între 40 și 80 $\Omega^{-1}cm^2$ echivalent^{-1}. Dacă se presupune că s-a obținut valoarea sumei $\sum_k c_k u_k$ pentru soluția-test atunci printr-o determinare suplimentară de pH se poate obține valoarea $\sigma = \sum_{k \neq H^+, OH^-} c_k u_k$ și notînd prin u_m și u_M cea mai mică, respectiv cea mai mare dintre valorile mobilităților ionilor soluției test, rezultă evident:

$$\frac{\sigma}{u_m} \rangle \sum_{k \neq H^+, OH^-}' c_k \rangle \frac{\sigma}{u_M}. \qquad (14)$$

Metoda alege drept valoare estimată pentru suma concentrațiilor tuturor ionilor din soluție (exceptînd H^+ și OH^-) valoarea:

$$\left(\sum_{k \neq H^+, OH^-}' c_k\right)_e = \frac{1/u_m + 1/u_M}{2} \sigma \qquad (15)$$

corespunzător căreia eroarea maximă are expresia:

$$e_S = \frac{u_M - u_m}{u_M + u_m}. \qquad (15')$$

Astfel, în cazul cînd soluția-test conține și ioni cu valori extreme ale mobilităților (80 și 40 Ω^{-1} cm^2 echivalent^{-1}), aplicarea formulei (15) duce la o eroare maximă de $e_S = 0{,}33$. Evident, o astfel de eroare ar corespunde realității numai dacă compoziția soluției-test ar fi astfel încît să conțină (pe lîngă H^+ și OH^-) numai ioni avînd mobilitățile fie toți în jur de 40, fie toți în jur de 80 $\Omega^{-1}cm^2$·echivalent^{-1}. O asemenea compoziție se întîlnește în practică extrem de rar așa că în mod obișnuit eroarea cu care se estimează $\sum_{k \neq H^+, OH^-} c_k$ prin (15) este de ordinul 10—15%, ceea ce nu este foarte departe de erorile curente ale potențiometriei directe.

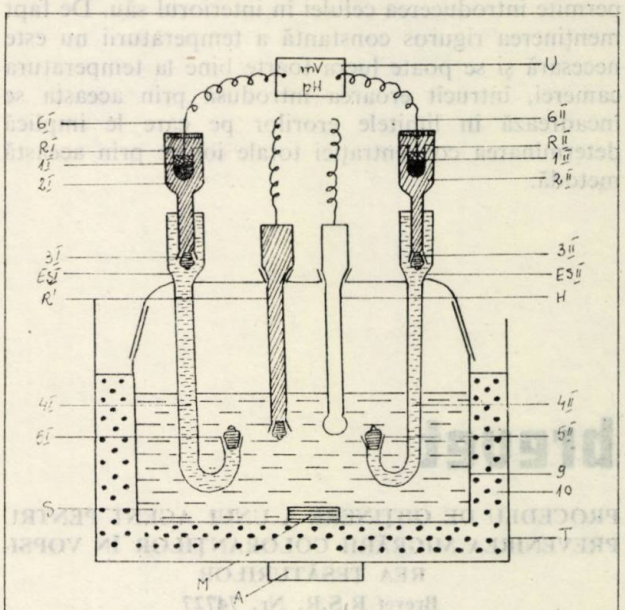


Fig. 1:

1I, 1I, 1II — Hg/Hg_2Cl_2; *2I, 2II* — KCl (sat); *3I, 3II, 5I, 5II* — joncțiuni cu dop rodat; *4I, 4II* — soluții speciale; *6I, 6II* — fir de Pt; *S* — soluția-test; *T* — termostat; *M* — magnet; A — agitator magnetic; *R′* — electrod de referință pentru măsurarea *p*H-ului; *H* — electrod de sticlă; *RI, RII* — Hg/Hg_2Cl_2/KCl (sat); mV-*p*H — milivoltmetru—*p*H-metru cu impedanță mare de intrare; *ESI, ESII* — electrozi-sumă; *U* — tensiunea electrică măsurată.

Tabelul 1

VERIFICAREA METODEI DE DETERMINARE A CONCENTRAȚIEI TOTALE IONICE ELABORATE

Nr. crt.	Concentrația ionilor introduși									Concentrația totală introdusă, $(Eq/l)\cdot10^4$	Concentrația totală regăsită, $(Eq/l)\cdot10^4$	Eroare, %
	Li^+	Na^+	K^+	Fe^{3+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-			
1	130	30	30				190			380	368	3,2
2	13	3	3				19			38	40	5,3
3	1,30	0,30	0,30				1,90			3,80	3,74	1,6
4	0,13	0,03	0,03				0,19			0,38	0,45	11,8
5	10			3	3	3	13	3	3	38,0	35,6	6,3
6	0,10			0,03	0,03	0,03	0,13	0,03	0,03	0,38	0,43	13,2
7	0,20			0,03	0,03	0,03	0,23	0,03	0,03	0,58	0,65	12,1
8	106,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	151,7	15,7	15,7	364	330	9,3
9	180,6	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9	222,3	13,9	13,9	500,1	492	1,6
10	243,6	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	282,0	12,8	12,8	615,2	660	7,3
11	1,52	1,52	10,62	1,52	1,52	1,52	15,17	1,52	1,52	36,4	40,4	11,0
12	0,15	0,15	1,06	0,15	0,15	0,15	1,52	0,15	0,15	3,64	4,04	11,0
13	0,14	0,14	1,81	0,14	0,14	0,14	2,22	0,14	0,14	5,0	5,76	15,2
14	0,014	0,014	0,181	0,014	0,014	0,014	0,22	0,014	0,014	0,5	0,58	16,0

Exemplificarea metodei

Pentru aplicarea metodei s-au construit doi electrozi-sumă folosind doi electrozi de calomel saturat drept electrozi de referință și LiCl (0,1 M), respectiv KCH_3COO(0,1M) drept soluții speciale. Prin introducerea lor într-un compartiment conținînd soluția de determinat, s-a realizat o pilă de concentrație cu transport de tip (11′), a cărei tensiune electrică U s-a măsurat cu ajutorul unui mV-metru Tacussel, (Franța) cu impedanță mare de intrare ($> 10^{12}\ \Omega$).

În figura 1 se redă schema de principiu a celulei de lucru folosite, și structura celor doi electrozi-sumă construiți.

Pentru termostatarea celulei de lucru se poate folosi orice ultratermostat (de pildă U10 R.D.G.) care permite introducerea celulei în interiorul său. De fapt menținerea riguros constantă a temperaturii nu este necesară și se poate lucra foarte bine la temperatura camerei, întrucît eroarea introdusă prin aceasta se încadrează în limitele erorilor pe care le implică determinarea concentrației totale ionice prin această metodă.

În continuare, pentru verificarea metodei s-au utilizat o serie de soluții-etalon cu diverși ioni mono- și bivalenți. Trecînd peste etapele intermediare pe care le implică aplicarea metodei elaborate, se redă în tabelul 1 compoziția soluțiilor-etalon și comparativ valorile concentrațiilor totale introduse, respectiv, valorile concentrațiilor totale regăsite experimental.

După cum se vede din tabel, aplicarea metodei elaborate a condus la concentrații totale ionice în bun acord cu cele ale soluțiilor-etalon folosite, erorile implicate fiind în general în limitele erorilor normal întîlnite în determinările potențiometrice.

Bibliografie

1. BONCIOCAT, N., BORDA, M. BORCA S., LEIBOVICI, A., IVANON, L. Brevet nr. 71465/25 VI 1979
2. HENDERSON, P., Z. phys. Chem., **59**, 1907, p. 118; **63**, 1908, p. 325.
3. HERMANS, J. J., Rec. Trav. Chim., **57**, 1938, p. 1373; **58**, 1939, p. 99.
4. PLANCK, M., Ann. physik., **39**, nr. 3, 1890, p. 161; **40**, nr. 3, 1890, p. 561.
5. FALES H. A., VOSBURG, W. C., J. Amer. Soc., **40**, 1918, p. 1291.
6. MAC INNES D.A., The Principles of Electrochemistry, Ed. Reinhold Publ. Corp., New York, 1939, p. 461.
7. VETTER, K. J., Electrochemical Kinetics, Ed. Academic Press, New York-London, 1967, p. 45.

Intrat în redacție: 8. VI. 1981

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI AGENT PENTRU PREVENIREA MIGRĂRII COLORANȚILOR ÎN VOPSIREA ȚESĂTURILOR

Brevet R.S.R. Nr. 74727

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui agent pentru prevenirea migrării coloranților în vopsirea țesăturilor celulozice, sintetice sau în amestec, prin procedee fără epuizarea flotei.

Conform acestui procedeu într-o primă fază se efectuează polimerizarea totală în soluție, a unei proporții reprezentînd 10–30% greutate din monomer, după care, într-o altă fază, peste soluția de polimer rezultată, care servește ca germeni de polimerizare, se alimentează continuu restul de monomer la temperatura de 70–90°C. În final soluția de acid poliacrilic rezultată, se transformă în sare de sodiu prin neutralizare cu NaOH pînă la pH 6–7.

Aplicarea procedeului conform invenției prezintă avantajul că se obține un agent pentru prevenirea migrării coloranților cu o foarte bună capacitate de dizolvare în apă, precum și cu un efect antimigrator îmbunătățit.

Dosar nr. 95497 Int. Cl³: C 08 L 33/08
Data înregistrării: 26.01.1978 Titular: Întreprinderea chimică Rîșnov, județul Brașov
Data publicării: 08.12.1980

LIVIA MARTONY
ECATERINA PRINCZ
GHIZELA NEMEŞ
ANA NIMARĂ

Valorificarea deşeurilor industriale

I. Metode analitice pentru determinarea conţinutului de elemente utile din zguri

C. Z. 543 063: 669.1

S-a determinat compoziţia chimică a unor zguri de turnătorie şi metalurgice, utilizînd atît metode clasice, cît şi instrumentale.

The chemical composition of some foundry and metallurgical slags was determined by means of classical and instrumental methods.

Был определен химический состав некоторых литейных и металлургических шлаков с помощью классических или инструментальных методов.

Zgura, produsul secundar obţinut în industriile metalurgice şi constructoare de maşini, deşi conţine încă elemente utile, se consideră în prezent un deşeu destul de greu prelucrabil.

Pentru recuperarea elementelor utile conţinute în zgură este necesar să se elaboreze un anumit mod de lucru şi în special să se utilizeze tehnici analitice adecvate. În scopul valorificării tuturor elementelor utile din zguri s-a efectuat iniţial o analiză semicantitativă. Cu această ocazie a reieşit că unele elemente se găsesc în proporţie mai mare de 2%, deci se pot considera elemente majore, în timp ce altele se găsesc în concentraţii mai mici de 1%, intrînd în categoria microelementelor.

În această cercetare, se prezintă un procedeu privind modul de abordare al unei analize chimice complete de zgură, precum şi tehnicile analitice utilizate, în scopul obţinerii unor rezultate precise şi rapide.

Partea experimentală

Materiale

Analizele chimice s-au efectuat pe 4 tipuri de zguri: zgura de fontă, zgura de oţel, zgura de bronz de la IM — Timişoara şi zgura de furnal din metalurgia zincului de la Copşa Mică. Din punctul de vedere al compoziţiei chimice, zgura de fontă şi cea de oţel intră în categoria zgurilor silicatice, deoarece conţinutul de SiO_2 depăşeşte 20%, iar zgura de bronz şi zgura de furnal — Copşa Mică, intră în categoria zgurilor speciale. Probele de zgură au fost măcinate astfel încît să treacă prin sita de 1 mm.

Reactivii folosiţi: HCl, HNO_3, $HClO_4$ şi $NaClO_4$ au fost de puritate analitică.

Aparate

Determinările prin metoda spectrofotometriei de absorbţie atomică s-au efectuat la un aparat SP-1900, PYE UNICAM—Anglia, care operează în sistemul cu dublu fascicul.

Determinările polarografice s-au efectuat la un polarograf PO4 Radiometer — Danemarca, utilizînd ca electrod de referinţă electrodul saturat de calomel şi ca electrod de lucru, electrodul picurător de mercur, cu caracteristicile $h = 52$ cm, $t_p = 3$ s, $m = 2{,}09$ mg s^{-1}.

Procedeu de dizolvare

Majoritatea zgurilor se dizolvă aproape total în acizi minerali [1, 2]. În cazul zgurilor cu conţinut mare de SiO_2 se pune problema insolubilizării silicei înainte de a dizolva zgura, pentru că altfel silicea va îngloba elementele utile, care nu mai pot fi dizolvate. În acest scop peste zgura fin măcinată se pune apă distilată fierbinte şi sub continuă agitare se adaugă HCl concentrat. Cantitatea de apă şi acid depind de zgura luată în lucru. Se ţine amestecul pe baia de apă 20 min, după care se filtrează printr-un filtru cantitativ cu bandă albă. Reziduul se spală cu apă fierbinte pînă nu mai conţine clor şi se analizează în continuare atît reziduul, cît şi filtratul.

Rezultate şi discuţii

În scopul comparării preciziei rezultatelor obţinute, conţinutul în unele elemente s-a determinat prin mai multe metode de analiză, care s-au completat şi verificat reciproc.

1. *Metode clasice*

După insolubilizarea silicei, proba se filtrează, se spală alternativ cu apă fierbinte. Silicea se determină

Ing. LIVIA MARTONY, ing. ECATERINA PRINCZ, dr. chim. GHIZELA NEMEŞ şi dr. ing. ANA NIMARĂ, Centrul de chimie — Timişoara.

prin calcinare la 1000°C în creuzet de platină, iar filtratul se aduce la semn într-un balon cotat.

Din filtrat s-au determinat cantitativ următoarele elemente:

— zgura de fontă și oțel: Fe, Mn, Ca
— zgura de bronz: Cu, Fe, Mn, Zn
— zgura de furnal: Zn, Mn, Fe, Pb

Determinarea Fe, Mn și Ca, s-a făcut volumetric prin titrare cu soluție de permanganat, după procedee cunoscute [3] luînd pentru fiecare element cîte o cotă — parte din soluția de analizat.

Pentru zgura de bronz dintr-o cotă — parte se precipită cantitativ Cu și Pb cu H_2S. Precipitatul de sulfur se dizolvă în HNO_3 diluat și Cu se determină polarografic.

Din filtrat se determină Fe și Mn prin titrare cu permanganat. Zincul se precipită dintr-o altă cotă — parte cu H_2S, precipitatul se dizolvă în HNO_3 diluat și Zn se determină polarografic.

2. *Spectrofotometria de absorbție atomică*

Necesitatea analizării unor zguri de proveniență diferită, deci și de compoziție diferită, care deși conțin în principiu aceleași elemente în diferite proporții, a dus la ideea preparării unor soluții-etalon multielement, în care raportul componentelor urmărite să fie aproximativ același ca al soluțiilor de analizat. Astfel s-au preparat pentru fiecare tip de zgură cîte două serii de soluții-etalon, ținînd cont de cele menționate. Utilizarea acestor soluții pe lîngă avantajul unei rapidități anulează și efectele de matrice care ar putea să apară în flacără și care în final ar interfera rezultatele [4].

Datorită conținutului ridicat de Al din zgura de fontă, care interferă în determinarea Ca atît la soluțiile-etalon cît și la probe se adaugă KCl 0,1%, care are rolul de tampon spectral.

3. *Polarografia*

a. Determinarea simultană a Zn, Pb, Fe și Cu.

S-a elaborat o metodă pentru determinarea Zn, Cu, Pb, Fe, unul în prezența celuilalt, prin găsirea unui electrolit-suport în care cele 4 metale să se reducă la potențiale de semiundă bine separate și distincte. Caracteristicele reducerii polarografice a celor 4 elemente în amestec, se prezintă în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE REDUCERII POLAROGRAFICE A Zn + Pb + + Cu în HCl, $pH = 0,5$ și a Fe + Cu ÎN HCl + EDTA 0,25 M, $pH = 0,5$

Elementul	$E_{1/2}$, V	i_d/c, μA/mg	c, mg	ε, %
Zn	−1,02	5,425±0,01	0,8−1	2,5
Pb	−0,39	1,845±0,002	0,1−2	2
Fe + Cu	−0,12	2,73 ±0,005	0,25−2	2
Cu	−0,15	5,75 ±0,025	0,2−0,8	2,5

b. Determinarea simultană a Cu, Zn și Mn.

Pentru determinarea unor concentrații mai mari de Zn, Cu și Mn unul în prezența celuilalt, s-a lucrat în electrolit-suport amoniac și sulfit de sodiu, folosind TX-100 ca supresor de maxime. Caracteristicele reducerii se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

CARACTERISTICELE DETERMINĂRII SIMULTANE A Zn, Cu Mn ÎN ELECTROLIT SUPORT $NH_4OH + Na_2SO_3$, $pH = 10$.

Elementul	$E_{1/2}$, V	i_d/c, μA/mg	c, mg	ε, %
Cu	−0,65	5,25±0,027	0,2−3	2
Zn	−1,42	5,5±0,05	0,2−3	2
Mn	−1,55	5,525±0,02	0,2−1	2

Rezultatele analitice comparative pentru cele trei tipuri de zguri analizate sînt prezentate în tabelele 3, 4, 5 și 6.

Tabelul 3

ANALIZA MEDIE A ZGURII DE FONTĂ

Tipul metodei	Al, %	Ca, %	Fe, %	Mn, %	Mg, %	Cu, %	Zn, %	Pb, %	SiO_2, %
Metoda clasică	7,66	15,29	2,12	1,24	—	—	0,65	—	47,46
Absorbția atomică	5,5	12,29	1,88	1,33	0,37	0,009	0,012	0,02	46,73

Tabelul 4

ANALIZA MEDIE A ZGURII DE OȚEL

Tipul metodei	Al, %	Ca, %	Mg, %	Mn, %	Fe, %	Cu, %	Zn, %	Co, %	SiO_2, %
Metoda clasică	1,54	1,78	—	10,64	9,80	—	—	—	49,56
Absorbția atomică	2,37	0,44	0,12	9,98	9,84	0,042	0,022	0,002	49,31

Tabelul 5

ANALIZA MEDIE A ZGURII DE BRONZ

Tipul metodei	Cu, %	Zn, %	Pb, %	Sn, %	Mn, %	Fe, %	Al, %	Mg, %	SiO_2 %
Metoda clasică	75,2	6,12	2,24	1,39	—	—	0,85	—	3,28
Absorbţia atomică	72,9	5,36	2,27	0,055	0,01	0,41	0,51	0,2	4,63
Polarografia	74,2	6,34	1,85	—	—	0,30	—	—	—

Tabelul 6

ANALIZA MEDIE A ZGURII DE FURNAL

Tipul metodei	Zn, %	Cu, %	Pb, %	Fe, %	Ca, %	SiO_2, %
Metoda clasică	—	—	—	—	—	13,5
Absorbţia atomică	9,3	1,5	1,8	39	6,2	14,0
Polarografia	9,2	1,21	1,75	33,75	—	—

Concluzii

Compoziţia chimică a diferitelor tipuri de zgură s-a stabilit prin trei metode de analiză, din care rezultă următoarele:

— metode clasice, volumetria şi gravimetria, dau rezultatele cele mai exacte, necesitînd însă un timp mai lung pentru determinări;

— metoda polarografică dă rezultate satisfăcătoare atît pentru concentraţii medii, cît şi mici, însă nu poate fi aplicată decît pentru determinarea unui număr limitat de elemente, unul în prezenţa celuilalt;

— spectrofotometria de absorbţie atomică este metoda cea mai indicată pentru analiza unui sistem atît de complex, multielement, cum sînt zgurile metalice. Această metodă permite determinarea atît a conţinutului în elemente majore, cît şi minore în aceeaşi soluţie, fără separări preliminare. Precizia rezultatelor este asigurată de un studiu prealabil al interferenţelor posibile. Sensibilitatea şi rapiditatea acestei metode o impun de cele mai multe ori în faţa altor tehnici instrumentale.

Bibliografie

1. DÎMOV, A.M. Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1952, p. 96 şi 189
2. POPOVICI L. Analize şi încercări tehnice în siderurgie, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962, p. 214
3. ERDEY, L. Sulyszerinti analizis, Akadémiai Kiado,. II, Budapesta, 1960, p. 424 şi 452
4. PRICE W. I., Analytical Atomic Absorption Spectrometry, Ed. Elsevier, Londra, 1962

Intrat în redacţie: 12. V. 1981

brevet

PROCEDEU ŞI APARAT PENTRU OBŢINEREA ACIDULUI CLORHIDRIC DE ÎNALTĂ PURITATE

Brevet R.S.R. Nr. 75473

Invenţia se referă la un procedeu şi la un aparat pentru obţinerea acidului clorhidric de înaltă puritate, folosit la dezagregarea probelor, în tehnica de lucru a analizei spectrochimice, plecîndu-se de la acid clorhidric pro analysi (p.a.).

Prin procedeul conform invenţiei acidul clorhidric de calitate p.a., cu concentraţie de 36%, se supune distilării izoterme, la temperatura camerei, iar vaporii de acid se solubilizează în apă distilată cu puritate corespunzătoare, procedeul continuîndu-se pînă la obţinerea unei concentraţii de minimum 30% HCl.

Procedeul se realizează într-un aparat constituit dintr-un rezervor de formă tronconică, din polietilenă sau polipropilenă, destinat HCl impur, avînd fixată în interior, paralel cu faţa inferioară, o tavă pentru apă, cu dimensiuni mai reduse decît secţiunea rezervorului la acelaşi nivel, atît tava, cît şi rezervorul fiind prevăzute cu pîlnii de alimentare şi robinete de golire.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se prepară acid clorhidric cu puritate avansată, printr-o metodă simplă, din reactivi uzuali;

— aparatul are construcţie simplă şi este uşor de întreţinut.

Dosar nr. 94302
Data înregistrării: 09.06.1978
Data publicării: 30.01.1981
Intr. Cl.[3]: C 01 B 7/07

Titular: Institutul de cercetare inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării, Ploieşti

GHEORGHE MARCU
CRISTINA NAŞCU

Separarea paladiului (II) şi platinei (IV) de rodiu (III) utilizînd acidul ascorbic ca agent reducător

C.Z. 542.66: 669,234.235

Lucrarea prezintă un studiu al separării paladiului (II) şi platinei (IV) de rodiu (III) prin reducere cu acid ascorbic, în mediu acid (HCl şi H_2SO_4) şi alcalin (NaOH). Cele mai bune separări se obţin în mediu de HCl 0,05—0,07 n sau în mediu de H_2SO_4 0,1 — 3,5 n. Gradele de separare obţinute sînt cuprinse între 0,944 — 0,997, în funcţie de raportul metalelor platinice. Metoda se poate folosi cu succes pentru separarea cantităţilor mari de rodiu de cantităţi mici de paladiu şi platină.

A study on palladium (II) and platinum (IV) separation from rhodium (III) by reduction with ascorbic acid in an acidic (HCl and H_2SO_4) and alkaline one (NaOH) media is performed. The best separations are achieved out in a 0.05-007 nHCl medium or in a 0.1-3.5 nH_2SO_4 medium. The separation degrees obtained are in the 0.944—0.997 range, depending on the platinum metals ratio. This method can successfully be applied to the separation of large amounts of rhodium from small quantities of palladium and platinum.

В работе представлено изучение разделения палладия (II) и платины (IV) от родия (III) восстановлением аскорбиновой кислотой в кислой (HCl и H_2SO_4) и щелочной (NaOH) средах. Наилучшие результаты получаются в среде HCl 0,05—0,07 н или H_2SO_4 0,1—3,5 н. При этом достигается степень разделения 0,944—0,997, в зависимости от соотношения между платиновыми металлами. Метод может успешно применяться для разделения больших количеств родия от маленьких количеств палладия и платины.

Compuşii de înaltă puritate ai metalelor platinice îşi găsesc aplicabilitate, în special, în industria fotografică, ca stabilizatori ai emulsiilor foto.

Pentru obţinerea metalelor platinice de înaltă puritate, respectiv a compuşilor lor de înaltă puritate, separarea acestor elemente este de o deosebită importanţă.

În literatură există date privind separarea paladiului şi a platinei de rodiu cu ajutorul diferiţilor agenţi reducători. Astfel, la acidităţi mici (HCl 1—2%), platina şi paladiul se pot separa de rodiu şi iridiu prin reducere cu clorură mercuroasă [1, 2], suspensie de clorură cuproasă [3] sau telur [4].

Dacă alături de metalele platinice în amestecul de separat se găseşte şi aur, acesta este redus împreună cu paladiu şi platină [5].

Aceste metode nu sînt adecvate pentru obţinerea metalelor platinice pure, pe de o parte, datorită introducerii în sistem a urmelor de metale comune (mercur, cupru, telur), iar pe de altă parte, datorită faptului că se aplică cu rezultate bune numai la cantităţi aproximativ egale de paladiu, platină, rodiu şi iridiu.

Prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU şi chim. CRISTINA NAŞCU, Institutul de chimie, Cluj—Napoca.

Acidul ascorbic este un reducător cu o mare selectivitate, fiind utilizat cu succes la separarea aurului, paladiului şi platinei [6, 7], ceea ce a făcut să se opteze pentru folosirea lui la separarea paladiului şi platinei de rodiu.

În această lucrare s-a urmărit elaborarea unei metode de separare a paladiului, platinei şi rodiului utilizînd acidul ascorbic ca agent reducător. În acest scop s-a făcut un studiu al separării acestor elemente prin reducere cu acid ascorbic, atît în mediu acid, cît şi în mediu alcalin, în vederea stabilirii condiţiilor optime de separare.

Reacţiile conform cărora are loc reducerea ionilor de Pd(II) şi Pt(IV) cu acid ascorbic sînt corespunzătoare următoarelor ecuaţii:

$$[PdCl_4]^{2-} + C_6H_8O_6 \rightarrow Pd + C_6H_6O_6 + 2HCl + 2Cl^-$$

$$[PtCl_6]^{2-} + C_6H_8O_6 \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + C_6H_6O_6 + 2HCl \quad (I)$$

$$[PtCl_4]^{2-} + C_6H_8O_6 \rightarrow Pt + C_6H_6O_6 + 2HCl + 2Cl^- \quad (II)$$

Partea experimentală

Reactivi şi aparatură

— Soluţii de $PdCl_2$ în HCl 3%, de $RhCl_3$ în HCl 1% şi de $H_2[PtCl_6]$ în HCl 1%, cu titru cunoscut. S-au utilizat reactivi p.a.

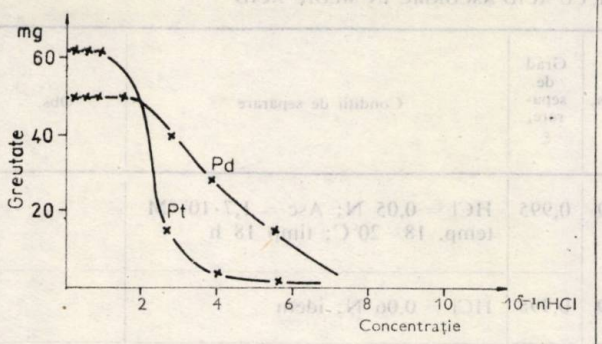


Fig.. 1 Reducerea Pd(II) și Pt(IV) în mediu de HCl.
Pd(II) = 50 mg. Pt(IV) = 62,5 mg

— Soluție de acid ascorbic 1% proaspăt preparată (p.a.)

— Hidrazină p.a.

— Acid clorhidric 10 M p.a.

— Hidroxid de sodiu p.a. și soluție de hidroxid de sodiu 5 M.

— Acid sulfuric p.a.

— Alcool etilic p.a.

— Spectrograf UV Q 24 Carl Zeiss Jena (R.D.G.)

Modul de lucru

Precipitatele de paladiu și platină obținute în urma reducerii cu acid ascorbic au fost filtrate (după timpul de ședere necesar) prin creuzet filtrant de porozitate G 4, spălate cu apă distilată și uscate în etuvă la 110—120°C pînă la pondere constantă.

Rodiul din filtrat a fost determinat tot gravimetric, prin reducere cu hidrazină în mediu alcalin (NaOH), la $pH = 13$ [8]. Rodiul metalic redus a fost filtrat prin creuzet filtrant G 4, spălat cu apă distilată și uscat în etuvă la 110—120°C, pînă la pondere constantă.

Gradele de impurificare (respectiv cantitatea de rodiu antrenată în precipitatele de paladiu și platină și cantitatea de platină și paladiu existentă în precipitatele de rodiu) au fost determinate spectrografic utilizînd un spectrograf UV Q 24 Carl Zeiss (R.D.G.). Ca sursă de excitare s-a folosit un generator de arc ABR-3, de 220 V. Spectrele au fost înregistrate pe plăci spectrale ORWO-Blau Extrahart, 6×24 cm^2. Probele de analizat amestecate intim cu praf de cărbune pur spectral, conținînd 4% NaCl și 0,02% Co drept standard intern, sînt supuse excitării în arc de curent alternativ, la 10 A, timp de 3,5 min.

Rezultate și discuții

Separarea Pd(II) și Pt(IV) de Rh(III) în mediu acid

Experimentările s-au efectuat în mediu de HCl (mediu complexant pentru ionii metalelor platinice) și în mediu de H_2SO_4 (mediu necomplexant).

S-a studiat mai întîi separarea amestecului binar Pd—Rh, iar ulterior a amestecurilor ternare Pd—Pt—Rh.

Separări în mediu de acid clorhidric

După cum se observă din figura 1, ionii de Pd(II) se reduc cantitativ la metal cu acid ascorbic în mediu de HCl, pînă la 0,15 N, la temperatura camerei (18—20°C). Ionii de Pt(IV) se reduc cantitativ la metal în mediu de HCl 0,05—0,07 N [9], dar numai prin încălzire la 80—90°C, timp de 2—3 h. În aceste condiții, Rh(III) nu se reduce, ceea ce indică posibilitatea separării lor.

În afară de influența intervalului de aciditate, a fost studiată influența concentrației acidului ascorbic asupra separării. Din figura 2 se observă că reducerea paladiului cu acid ascorbic este cantitativă, utilizînd un exces de acid ascorbic de 3—15 ori mai mare decît cantitatea stoichiometric necesară. La un exces mai mare decît această valoare, datorită cantității mari de acid ascorbic prezente, reducerea paladiului are loc cu o viteză foarte mare, și din acest motiv paladiul redus poate adsorbi impuritățile din sistem, dînd naștere la erori.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele separării sistemului Pd—Rh și gradele de separare ξ (după R o n y) [10]. Gradul de separare reprezintă o măsură a eficienței separării. Cu cît valoarea lui este mai apropiată de unitate, cu atît separarea este mai eficientă. Gradul de separare ξ a două componente A și B se calculează din următoarea relație:

$$\xi = \text{abs det.} \begin{vmatrix} (Y_A)_1 & (Y_A)_2 \\ (Y_B)_1 & (Y_B)_2 \end{vmatrix}$$

unde Y este factorul de separare pentru A sau B în regiunea 1 sau 2. Astfel:

$$(Y_A)_1 = \frac{(N_A)_1}{(N_A)_T} \qquad (Y_A)_2 = \frac{(N_A)_2}{(N_A)_T}$$

$$(Y_B)_1 = \frac{(N_B)_1}{(N_B)_T} \qquad (Y_B)_2 = \frac{(N_B)_2}{(N_B)_T}$$

în care:

$(N_t)_j$ este numărul de moli ai lui i în precipitatul j ($i = A, B$; $j = 1,2$);

$(N_t)_T$ — numărul total de moli (A sau B).

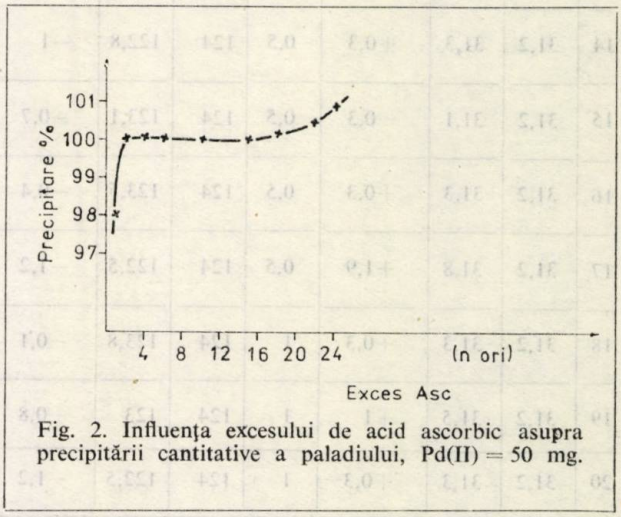


Fig. 2. Influența excesului de acid ascorbic asupra precipitării cantitative a paladiului, Pd(II) = 50 mg.

Tabelul 1

SEPARAREA Pd (II) DE Rh (III) PRIN REDUCERE CU ACID ASCORBIC ÎN MEDIU ACID

Nr. crt.	Pd luat, mg	Pd găsit, mg	e_{rel}, %	Rh în Pd, %	Rh luat, mg	Rh găsit, mg	e_{rel}, %	Pd în Rh, %	Grad de separare, ξ	Condiții de separare	Obs.
1	19,8	19,9	+0,5	0,5	62,5	62,1	−0,6	0,09	0,995	HCl = 0,05 N; Asc = $1{,}7 \cdot 10^{-2}$M temp. 18−20°C; timp 18 h	
2	19,8	19,8	0	0,5	62,5	62,3	−0,3	0,09	0,995	HCl = 0,06 N; idem	
3	19,8	20	+1	0,5	62,5	62,1	−0,6	0,09	0,995	HCl = 0,07 N; idem	
4	19,8	21	+6,1	1	62,5	61,5	−1,6	0,2	0,991	HCl = 0,05 N; Asc = $1{,}7 \cdot 10^{-2}$M temp. 80°C; timp 3 h	
5	19,8	22	+11,1	1	62,5	62	−0,8	0,2	0,99	HCl = 0,06 N; idem	
6	19,8	20,5	+3,5	1	62,5	61,8	−1,1	0,2	0,991	HCl = 0,07 N; idem	
7	19,8	20,5	+3,5	1	187,5	185	−1,3	0,2	0,980	HCl = 0,05 N; Asc = $1{,}7 \cdot 10^{-2}$M; temp. 18−20°C; timp 18 h	
8	19,8	19,9	+0,5	1	312,5	309,9	−0,8	0,2	0,968	idem	
9	19,8	20,8	+5,1	1	625	615,4	−1,5	0,2	0,944	HCl = 0,05 N; Asc = $1{,}7 \cdot 10^{-2}$M; temp. 18−20°C; timp 18 h	
10	79	76,9	−2,6	0,1	124	120,3	−2,9	0,2	0,996	HCl = 0,05 N; Asc = $1{,}13 \cdot 10^{-2}$M temp. 18−20°C; timp 18 h alcool etilic 10%	
11	79	79,2	+0,2	0,1	124	122,1	−1,53	0,1	0,997	idem; alcool etilic 20%	
12	79	79,5	+0,6	0,1	124	120,8	−2,5	0,1	0,997	idem; alcool etilic 30%	
13	31,2	31,9	+2,2	0,5	124	123	−0,8	0,09	0,996	HCl = 0,05 N; Asc = $3{,}3 \cdot 10^{-2}$M temp. 18−20°C; timp 18 ore	$s_{\bar{x}}$ = = 0,17 mg (0,5%) Pd
14	31,2	31,3	+0,3	0,5	124	122,8	−1	0,09	0,996	idem	$s_{\bar{x}}$ = = 17 mg (0,1%) Rh
15	31,2	31,1	−0,3	0,5	124	123,1	−0,7	0,09	0,996	idem	Exactitatea +0,9% Pd −0,8% Rh
16	31,2	31,3	+0,3	0,5	124	123,5	−0,4	0,1	0,996	idem	
17	31,2	31,8	+1,9	0,5	124	122,5	−1,2	0,1	0,996	idem	
18	31,2	31,3	+0,3	1	124	123,8	−0,1	0,1	0,993	H_2SO_4 = 0,1 N; idem	
19	31,2	31,5	+1	1	124	123	−0,8	0,1	0,993	H_2SO_4 = 1,75 N; idem	
20	31,2	31,3	+0,3	1	124	122,5	−1,2	0,1	0,993	H_2SO_4 = 3,5 N; idem	

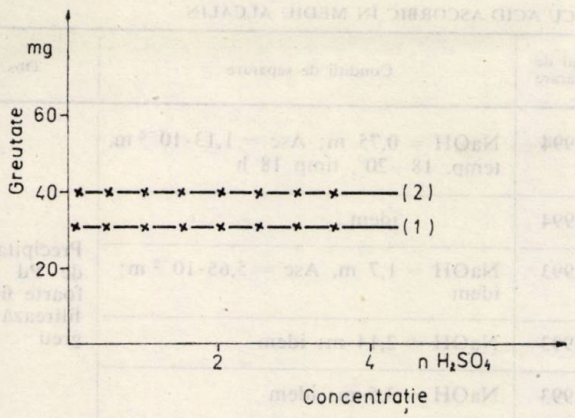


Fig. 3. Reducerea Pd(II) și Pt(IV) în mediu de H_2SO_4:
1 — Pd(II) = 31,2 mg; *2* — Pt(IV) = 40 mg.

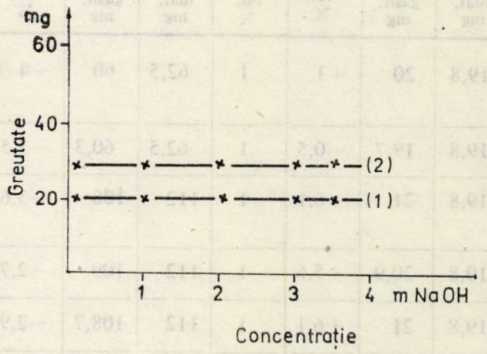


Fig. 4. Reducerea Pd(II) și Pt(IV) în mediu de NaOH:
1 — Pt(IV) = 20 mg; *2* = Pd(II) = 29,7 mg.

Tabelul 2

SEPARAREA Pd(II) ȘI Pt(IV) de Rh(III) FOLOSIND ACIDUL ASCORBIC CA AGENT REDUCĂTOR, ÎN MEDIU ACID

Nr. crt.	Pd luat, mg	Pt luat, mg	Pd+Pt luat, mg	Pd+Pt găsit, mg	e_{rel}, %	Rh în Pd+Pt, %	Rh luat, mg	Rh găsit, mg	e_{rel}, %	Pd și Pt în Rh, %	Condiții de separare	Obs.
1	9,9	10	19,9	20,8	+4,5	1	62,5	61	−2,4	Pd 0,1 Pt 0,1	HCl = 0,05 n, Asc = $= 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ m, temp. 80°, timp 3 h	Amestecurile Pd+Pt n-au fost separate
2	9,9	10	19,9	20,7	+4	1	62,5	60,8	−2,7	Pd 0,1 Pt 0,1	HCl = 0,05 n, Asc = $= 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ m, temp. 80°, timp 3 h	
3	9,9	10	19,9	21	+5,5	1	62,5	62	−0,8	Pd 0,1 Pt 0,1	HCl = 0,05 n, Asc = $= 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ m, temp. 80°, timp 3 h	
4	9,9	10	19,9	21,5	+8	1	625	621	−0,6	Pd 0,1 Pt 0,1	HCl = 0,05n, Asc = $= 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ m, temp. 80°, timp 3 h	
5	31,2	20	51,2	53,8	+5,1		124	123,1	−0,7		H_2SO_4 = 3,5 n; idem	
6	31,2	20	51,2	53,6	+4,7		124	121,7	−1,9		H_2SO_4 = 3,5 n; idem	
7	31,2	20	51,2	54,8	+7		124	121,2	−2,3		H_2SO_4 = 3,5 n; idem	

Din tabel se observă că gradele de separare sînt în general mai mari de 0,99, ceea ce indică separări satisfăcătoare. Un grad de separare mai mic se obține la rapoarte de Pd:Rh de 1:30, ceea ce este explicabil pentru un exces mare de rodiu, comparativ cu cantitatea de paladiu ($\xi = 0{,}944$).

Grade de separare foarte bune se obțin în mediu de HCl 0,05 N, cu un conținut de alcool etilic de 10—30%. Precipitatele de paladiu obținute în aceste condiții sînt cristaline, aglomerate și se filtrează ușor, fapt datorat, probabil, și efectului de agent tensioactiv al alcoolului etilic.

S-au calculat, de asemenea, erorile relative de determinare a paladiului și rodiului, precum și abaterea-standard a mediei.

Separări în mediu de acid sulfuric

Precipitarea paladiului și platinei cu acid ascorbic este cantitativă în mediu de H_2SO_4 0,1—3,5 N (fig. 3).

Rezultatele separării sistemului Pd—Rh în mediu de H_2SO_4 sînt prezentate, de asemenea, în tabelul 1.

Tabelul 2 prezintă separarea sistemului Pd—Pt—Rh în mediu acid. Cele mai bune rezultate se obțin în mediu de HCl 0,05 N sau de H_2SO_4 3,5 N.

Separări în mediu alcalin

S-a stabilit că ionii de paladiu (II) și platină (IV) se reduc cantitativ în mediu alcalin, cu acid ascorbic, în intervalul 0,1—3,5 M NaOH (fig. 4). Reducerea paladiului (II) are loc la temperatura camerei (18—

Tabelul 3

SEPARAREA PD(II) DE RH(III) PRIN REDUCERE CU ACID ASCORBIC ÎN MEDIU ALCALIN

Nr. crt.	Pd luat, mg	Pd găsit, mg	e_{rel}, %	Rh în Pd, %	Rh luat, mg	Rh găsit, mg	e_{rel}, %	Pd în Rh, %	Grad de separare	Condiţii de separare	Obs.
1	19,8	20	+1	1	62,5	60	−4	0,1	0,994	NaOH = 0,75 m; Asc = $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ m, temp. 18—20°, timp 18 h	
2	19,8	19,7	−0,5	1	62,5	60,3	−3,5	0,1	0,994	idem	
3	19,8	21	+6,1	1	112	108	−3,6	0,1	0,993	NaOH = 1,7 m, Asc = $5{,}65 \cdot 10^{-2}$ m; idem	Precipitatele de Pd sînt foarte fine şi filtrează greu
4	19,8	20,9	+5,6	1	112	109	−2,7	0,1	0,993	NaOH = 2,14 m; idem	
5	19,8	21	+6,1	1	112	108,7	−2,9	0,1	0,993	NaOH = 3,5 m; idem	
6	79	78	−1,3	1	124	121,9	−1,7	0,1	0,992	NaOH = 1 m; idem, temp. 18 — 20° timp 18 h	

—20°C), în timp ce reducerea platinei (IV) are loc numai la temperatura de 80—90°C. Rodiul (III) nu se reduce la temperatura camerei, însă la cald, la 80—90°C, se reduce parţial. Din acest motiv, în mediu alcalin este posibilă numai separarea Pd—Rh, efectuată la temperatura camerei. Datele sînt prezentate în tabelul 3. Deşi gradele de separare ξ au valori mai mari de 0,992, totuşi separarea este destul de dificilă, datorită faptului că precipitatele de paladiu sînt foarte fine, filtrarea executîndu-se greu.

Concluzii

În urma studiului efectuat se poate trage concluzia că Pd(II) şi Pt(IV) se pot separa eficient de Rh(III) utilizînd acidul ascorbic ca agent reducător, în mediu de HCl 0,05—0,07 N sau de H_2SO_4 0,1—3,5 N, în următoarele condiţii: acid ascorbic în exces de 3—10 ori cantitatea stoichiometric necesară; raportul Pd:Pt:Rh de circa 1:1:30; încălzirea amestecului de reacţie timp de 3 h la temperatura de 80—90°C.

Se menţionează că deşi gradele de impurificare pentru paladiu şi platină sînt de aproximativ 1%, după o singură precipitare rodiul se obţine relativ pur. De aceea, a fost sacrificată puritatea paladiului şi platinei în favoarea rodiului, ţinînd cont că acesta se află în exces de circa 30 ori faţă de paladiu şi platină.

Metoda a fost verificată pe amestecuri sintetice şi pe probe de rodiu impur.

Bibliografie

1. GINZBURG, S. I., GLADYSHEVSKAYA, K. A., EZERSKAYA, N.A. IVONINA, O. M., PROKOFIEVA, I. V., FEDORENKO, N. V. şi FEDOROVA, A. N., „Rukovodstvo po khimicheskomu analizu platinovykh metallov i zolota". Nauka, Moskva, 1965.
2. LLOYD. K.W. şi MORRIS, D.F.C., Talanta, **8**, 1961, p. 116.
3. GINZBURG, S.I., YUZKO, M.I. şi CHALISOVA, N. N., Zhur. Anal. Khim., **18**, 1963, p. 222.
4. WESTLAND, A. şi BEAMISH, F. E., Mikrochim. Acta, 1957, p. 625.
5. GINZBURG, S.I., EZERSKAYA, N.A., PROKOFIEVA, I.V., FEDORENKO, N. V., SHLENSKAYA, V. I. şi BELSKII, N. K., „Analytical Chemistry of Platinum Metals", Israel Program for Scientific Translations, Halsted Press, John Wiley, New York, 1972, p. 422.
6. RIPAN, R. şi POP ,GH., Brevet R.S.R. 52249, 1969.
7. RIPAN, R. şi POP, GH., Rev. Roumaine Chim., **12**, 1967, p. 13.
8. VALSIUNIENE, J., VINKEVICIUS, J. şi RADZIUNIENE, V., Liet. TSR Mosklu Akad. Darb. Ser. B. **1**, 1976, p. 21.
9. POP, I. Date nepublicate.
10. RONY, P. R., Separ. Sci., 3, 1968, p. 239

Intrat în redacţie: 10.VII.1981

brevet

PROCEDEUL DE OBŢINERE A POLIETILENEI DE JOASĂ DENSITATE

Brevet R.S.R. Nr. 75587

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a polietilenei de joasă densitate.

Procedeul conform invenţiei constă în faptul că monomerul se supune polimerizării în două zone de reacţie la o presiune de 2300 at. şi temperatura cuprinsă între 165 şi 270°C, în prezenţă de 5—1000 p.p.m. (de preferinţă 10—300 p.p.m.) amestec de iniţiatori radicalici, constituit dintr-un peroxid de octanoil, izononaoil, de decanoil sau de lauril şi un peroxidicarbonat de izopropil, de bis-*terţ*-butil-4-ciclohexil, raportul molar dintre cei doi peroxizi fiind de 1/1—3/1 (de preferinţă 2/1). Ca agent de transfer de lanţ se foloseşte un amestec de 500 p.p.m. etan, 3000 p.p.m. propan, 1000 p.p.m. metilvinilcetonă.

Invenţia prezintă avantajul că se obţine o polietilenă cu proprietăţi fizico-mecanice şi optice îmbunătăţite, lipsită de miros şi cu o prelucrabilitate îmbunătăţită şi o conversie a etilenei la polietilenă sensibil crescută.

Dosar nr. 97281
Data înregistrării: 18.04.1979
Data publicării: 30.07.1981

Int. Cl³: C 08 F10/02
Titular: Combinatul petrochimic Ploieşti — Brazi,

MIHAIL RENERT

Concentrări de eforturi unitare în corpul cilindric cu racord radial

C.Z. 66.023

Pentru corpuri cilindrice cu racord radial aplicat, așa cum ele se utilizează în construcția recipientelor sub presiune, pînă la valori ale raportului $d_m/D_m \leqslant 0{,}5$, se stabilește o relație de calcul pentru coeficientul de concentrare a eforturilor unitare în domeniul elastic de solicitare, pornind de la relația Kellogg—Winn. Valorile ce se obțin pe această bază, corespund satisfăcător cu rezultate experimentale publicate.

A formula, based upon the known Kellogg-Winn relation for the elastic range implying small plastic deformations, is established for cylindrical pressure vessels with flush radial nozzles at values $d_m/D_m \leqslant 0.5$. The agreement between computed values and published experimental data is satisfactory.

Для цилиндрических корпусов с прикладным радиальным потрубок, встречающихся в конструкции сосудов давления, при отношении $d_m/D_m \leqslant 0{,}5$, исходя из соотношения Келлога-Винна, устанавливается уравнения для расчета коэффициента концентрации напряжений в эластической области.
Полученные на этой основе величины удовлетворительно совпадают с опубликованными экспериментальными данными.

În construcția recipientelor sub presiune, destinate liniilor tehnologice ale industriilor de proces sau altor utilizări, forma constructivă „corp cilindric cu racord radial" are o importanță fundamentală[1]. Pentru acest motiv, calculul ei de rezistență se află de multă vreme în atenția specialiștilor și continuă să-i preocupe și actualmente. Cu toate acestea, problema evaluării concentrării de eforturi unitare (notate prescurtat EU în cele ce urmează) — practic a evaluării EU de vîrf în zona racordului — nu este încă deplin elucidată.

În consecință, se consideră utilă metoda de calcul prezentată în cele ce urmează, care permite o evaluare rapidă a vîrfurilor de EU în chestiune, necesară comparării unor variante constructive, calculelor de rezistență la oboseală oligociclică etc.

I. Considerații introductive

Spre deosebire de îmbinarea dintre învelișul sferic și racordul cilindric sau tronconic, caracterizată prin curbă plană de intersecție a suprafețelor mediane (cerc) și simetrie de rotație a stării de EU și de deformații, curba de intersecție dintre corpul de bază cilindric și racordul de asemenea cilindric, nu este plană, iar problema însăși nu mai este axial simetrică. În plus, EU circumferențiale sînt de două ori mai mari decît cele longitudinale și, în consecință, curba de intersecție tinde să se deformeze mai pronunțat după direcția circumferențială. Prezența racordului împiedică, însă, deformarea (liberă), ceea ce duce la dezvoltarea în îmbinare a unor eforturi și momente raportate.

Coeficientul de concentare a EU reflectă sintetic starea de EU din îmbinare, mai dezavantajoasă decît în corpul cilindric „netulburat". Nu vor fi trecute în revistă, aici, numeroasele lucrări dedicate temei. Lucrările [1—3], care se apreciază a fi reprezentative pentru problema tratată, cuprind și indicații bibliografice — mai ample în [1].

II. Metode de calcul

Un mod de abordare a problemei pornește de la ecuațiile diferențiale de echilibru, care se rezolvă numeric, punct cu punct, pe curba de intersecție, cu introducerea condițiilor la limită corespunzătoare fiecărui punct. Pentru valori ale raportului $(d_m/D_m) < < 0{,}5$, adică nu prea mari — unde d_m este diametrul suprafeței mediane a racordului, iar D_m — cel al corpului de bază (fig. 1) — curba de intersecție poate fi considerată, cu aproximație, plană, ceea ce duce la abateri radiale de la intersecția reală de sub 5% și nu are efect important asupra valorilor maxime care se calculează [1]. O altă cale este cea a metodei elemen-

[1] „Corpul sferic cu racord radial" va face obiectul unei lucrări ulterioare.

Prof. ing. MIHAIL RENERT, Institutul politehnic — București, Facultatea de mecanică.

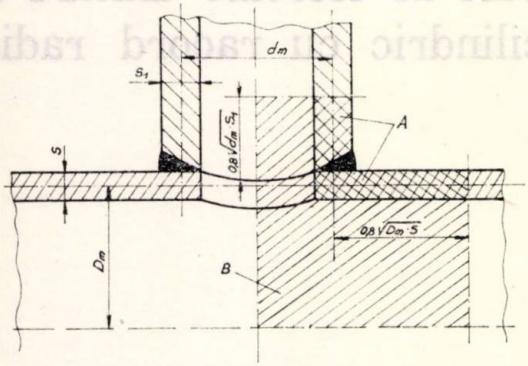


Fig. 1. Îmbinarea corp cilindric — racord, cu arii de presiune.

telor finite [2, 3, ca exemple]. O evaluare rapidă se poate face pornind de la *metoda ariilor de presiune*, completată în modul care se prezintă în cele ce urmează.

Potrivit acestei metode, cunoscută şi sub denumirea de „metoda Kellogg-Winn" [4, 6], coeficientul de concentrare a EU în îmbinarea din figura 1 se obţine sub forma:

$$\alpha_{KW} = \frac{2B \cdot s}{A \cdot D_m}, \qquad (1)$$

unde:

$$A = 0{,}8\sqrt{D_m \cdot s} \times s + 0{,}8\sqrt{d_m \cdot s_1} \times s_1;$$

$$B = \left(\frac{d_m}{2} + 0{,}8\sqrt{D_m \cdot s}\right)\frac{D_m}{2} + 0{,}8\sqrt{d_m \cdot s_1} \times \frac{d_m}{2},$$

sînt ariile marcate prin haşuri în figura 1.

La figura 1 se fac următoarele observaţii:

1. Se consideră aici construcţia cu racordul *aplicat*. Se reaminteşte, fără a intra în amănunte, că această formă constructivă este mai avantajoasă decît cea cu inele de „compensare" a slăbirii secţiunii sau decît cea cu racord pătruns, cu condiţia ca grosimea peretelui să fie îndestulătoare.

2. Aria *B* este o măsură pentru solicitarea secţiunii de către presiunea interioară. Aria *A* este cea a secţiunii ce se consideră că preia sarcina. Lungimile $0{,}8\sqrt{D_m \cdot s}$ şi $0{,}8\sqrt{d_m \cdot s_1}$, marcate în figură, sînt *lungimile de influenţă* pe cilindrii respectivi, în sensul teoriei învelişurilor (aproximativ lungimile semiundei [7 p 36]).

3. Nu se iau în consideraţie încărcări suplimentare (forţe, momente) transmise racordului, de exemplu, de către conducte.

Coeficientul α_{KW}, respectiv valoarea sa reciprocă:

$$v = (1/\alpha_{KW}),\ v < 1 \text{ de regulă},$$

care se numeşte *coeficient de slăbire*, este introdus de mulţi ani în practica dimensionării recipientelor cu perete subţire[2], la $(d_m/D_m) \leqslant 0{,}8$ [8]. Experimental s-a dovedit că, în domenii înguste ale zonei racordurilor, la recipientele dimensionate pe această bază, proiectate, executate şi controlate cu respectarea strictă a normativelor, se dezvoltă deformaţii plastice de ordinul a 0,2% în condiţiile presiunii de regim [6]. La presiunea de probă, acestea pot atinge chiar 1% [8].

Prin introducerea în calcul a lungimilor de influenţă, vîrful de EU este redus la EU mediu, pe aria considerată ca portantă. Ţinînd seamă de semnificaţia notaţiilor *A* şi *B*, relaţia (1) se poate scrie sub forma:

$$\alpha_{KW} = \frac{0{,}4 + \sqrt{\frac{D_m}{d_m}}\sqrt{\frac{s_1}{s}}\left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{d_m}{s_1}} + 0{,}4\,\frac{d_m}{D_m}\right)}{0{,}8\,\frac{s}{D_m}\left[1 + \sqrt{\frac{d_m}{D_m}}\left(\frac{s_1}{s}\right)^{3/2}\right]}, \qquad (1\text{ bis})$$

care arată că mărimile nedimensionale ce caracterizează geometria îmbinării sînt s/D_m, s_1/d_m, d_m/D_m, s_1/s.

Se pune întrebarea dacă, pornind de la valoarea α_{KW} conform relaţiei (1), caracterizînd o valoare medie a *EU* după intrarea în curgere locală şi, prin aceasta, atenuarea vîrfului de *EU* acţionînd în îmbinare în domeniul elastoplastic, se poate conchide asupra vîrfului de EU acţionînd în îmbinare în domeniul elastic de solicitare, adică înainte de intrarea în curgere. Cele ce urmează arată că răspunsul este afirmativ.

III. Corelarea cu starea de solicitare în domeniul elastic

Legătura căutată între domeniul elastoplastic şi cel elastic poate fi stabilită, pentru problema de faţă, cu ajutorul relaţiei lui H. Neuber [9—11]:

$$\alpha^2 = \alpha_\sigma \cdot \alpha_\varepsilon. \qquad (2)$$

Autorul relaţiei a arătat că, dedusă pentru starea de forfecare plană, relaţia este susceptibilă a fi generalizată la stări plane sau spaţiale de eforturi unitare. Relaţia s-a dovedit utilă şi pentru calcule de rezistenţă privind recipientele sub presiune [12—14].

Pe baza unor cercetări recente [15], care utilizează rezultate experimentale publicate, se propune introducerea unei corecţii în relaţia (2):

$$\alpha^2 = \left(\frac{1 + {}^{pl}\nu}{1 + {}^{el}\nu}\right)^2 \alpha_\sigma \cdot \alpha_\varepsilon \qquad (3)$$

unde, pentru oţel (laminat) ${}^{el}\nu = 0{,}3$ şi ${}^{pl}\nu = 0{,}5$, ceea ce duce la valoarea 1,0717 a factorului de corecţie pentru α:

$$\alpha = 1{,}0717\sqrt{\alpha_\sigma\,\alpha_\varepsilon}. \qquad (3\text{ bis})$$

Potrivit celor arătate în partea a II-a, coeficientul de concentrare α_{KW} după Kellogg-Winn, corespunde unei deformaţii plastice de aproximativ 0,2% în zona cea mai solicitată. Atunci, în cazul de faţă:

$$\alpha_{KW} \equiv \alpha_\sigma, \qquad (4)$$

[2] Formula de dimensionare, bazată pe teoria EU tangenţiale maxime, este:

$$s = \frac{p \cdot D_i}{v\,(2\,\sigma_a - p)} + C.$$

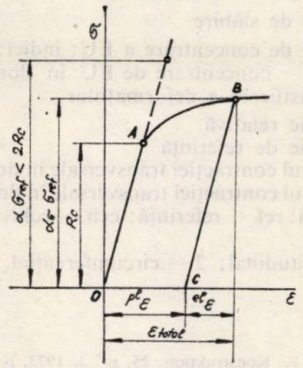


Fig. 2. Curba σ—ε pentru punctele de solicitarea maximă din zona îmbinării, cu niveluri de solicitare.

iar deformația totală, după intrarea în curgere, este (fig. 2):

$$\varepsilon_{total} \approx \alpha_\sigma \cdot \frac{\sigma_{ref}}{E} + 2 \times 10^{-3}, \quad (5)$$

unde EU de referință este cel admisibil:

$$\sigma_{ref} = (R_c/C_c), \quad (6)$$

iar 2×10^{-3} este deformația medie remanentă, corespunzătoare coeficientului α_{KW}, respectiv α_σ.

În mod obișnuit, $C_c = 1{,}5$ pentru starea de membrană netulburată a corpului cilindric. Pentru o clasă largă de oțeluri slab aliate, utilizate în construcția recipientelor sub presiune (oțeluri cu granulație fină), $R_c = 25-35$ MPa și, conform relației (6):

$$\sigma_{ref} = (25/1{,}5) \ldots (35/1{,}5)\ MPa.$$

Cu aceste valori se obține din relația (5):

$$\varepsilon_{total} = (0{,}795\,\alpha + 2) \times 10^{-3} \ldots (1{,}111\,\alpha_\sigma + 2) \times 10^{-3}. \quad (7)$$

Deformația de referință corespunde valorii σ_{ref}:

$$\varepsilon_{ref} = R_c/(E \cdot C_c) = 0{,}795 \times 10^{-3} \ldots 1{,}110 \times 10^{-3}. \quad (8)$$

Cu utilizarea relațiilor (7) și (8), coeficientul de intensificare a deformațiilor este:

$$\alpha_\varepsilon = (\varepsilon_{total}/\varepsilon_{ref}) = \alpha_\sigma + \left(\frac{2}{0{,}795} \cdots \frac{2}{1{,}110}\right),$$

adică, în medie:

$$\boxed{\alpha_\varepsilon = \alpha_\sigma + 2{,}15}. \quad (9)$$

Rezultă, astfel, în final, pentru coeficientul de concentrare în domeniul elastic de solicitare, din relațiile (3 bis) și (9):

$$\boxed{\alpha = 1{,}0717\sqrt{\alpha_\sigma(\alpha_\sigma + 2{,}15)}}, \quad (11)$$

în condițiile precizate, în particular pentru oțeluri de construcție a căror limită de curgere se încadrează în limitele indicate. Pe aceeași bază se pot calcula ușor valorile α pentru alte valori R_c de material. În legătură cu calculele ce preced, trebuie menționat că s-a aplicat teoria EU tangențiale maxime:

$$\sigma_{ref} = \sigma_{ech} = \sigma_2, \text{ iar } \varepsilon_{ref} = (\sigma_{ech}/E) = (\sigma_2/E).$$

Dacă relația (11) se scrie sub forma mai generală:

$$\alpha = K\sqrt{\alpha_\sigma(\alpha_\sigma + C)}, \quad (11\text{ bis})$$

unde $K = 1{,}0717$, iar C corespunde deformației plastice ce se dezvoltă, se constată că valoarea ce se calculează pentru α variază puțin cu variația termenului C, adică este „puțin sensibilă" la astfel de variații, așa cum se arată mai departe.

Variația relativă $\Delta\alpha/\alpha$ a coeficientului de concentrare și variația ΔC a termenului ce reflectă deformația plastică sînt corelate prin expresia:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\partial\alpha/\partial C}{\alpha}\Delta C, \quad (12)$$

din care se obține, ținînd seamă de relația (11bis):

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{\alpha\tau + C} \cdot \Delta C \quad (13)$$

Relația (13) arată că variațiile ΔC se reflectă puternic atenuate în variația $\Delta\alpha$ a coeficientului de concentrare. Astfel, cu $C = 2{,}15$ și $\alpha_\sigma = 2{,}0$, cînd $\Delta C = 0{,}1-0{,}2$, se obține din relația (13) $(\Delta\alpha/\alpha) = 0{,}010-0{,}025$.

IV. Date experimentale. Comparație calcul—experiment

În lumina relației (11), au fost examinate rezultatele obținute experimental în Belgia, în 1969 [17, citat după 16], pentru 22 de corpuri cilindrice cu racord radial aplicat. Dintre acestea, opt se înscriu în urmă-

Tabelul 1

COMPARAREA DATELOR EXPERIMENTALE CU REZULTATELE CALCULULUI

Număr crt.	Poz. în [16]	Dimensiuni *, mm				Calculat		Măsurat	Calculat
		D_m	S	d_m	S_1	α_{KW}	α	α_{max}	$\frac{\alpha}{\alpha_{max}}$
1	55	314	10	37	7	1,204	2,154	2,31	0,933
2	55	314	10	129	11	1,561	2,579	2,95	1,144
3	55	314	10	137,7	15,5	1,272	2,236	2,22	0,933
4	55	314	10	147,5	22	0,965	1,858	1,91	1,028
5	59	304	20	129	11	1,769	2,822	3,27	1,159
6	59	707	7	153	15,3	1,002	1,905	1,80	0,945
7	59	700	8,5	305,2	18,7	1,236	2,193	2,36	1,076
8	60	136,5	12,5	52,5	4,5	1,709	2,752	2,56	0,930

* $d_m/D_m \leqslant 0{,}5$; $s/D_m \leqslant 0{,}10$; $S_1/D_m \leqslant 0{,}15$; $s_1/s = 0{,}325 \ldots 2{,}230$

toarele limite pentru caracteristicile lor nedimensionale:

$(d_m/D_m) \leqslant 0{,}5$; $(s/D_m) \leqslant 0{,}10$; $(s_1/d_m) \leqslant 0{,}15$; $(s_1/s) = 0{,}36-2{,}2$.

În tabel au fost înscrise valorile α_{KW} ($\equiv \alpha_\sigma$) și α calculate cu relațiile (1) respectiv (11), α_{max} coeficienții de concentrare determinați experimental [17], și anume valorile lor maxime, de asemenea valorile raportului α/α^3_{max}. Se observă că acestea din urmă se împrăștie în jurul valorii 1, în limitele $+16 \ldots -7\%$ și că media lor aritmetică este 1,025. Se poate astfel afirma că între experiment și relația (11) concordanța este bună.

Notații

c — adaos la grosime
C_c — coeficient de siguranță raportat la R_c
D_m — diametrul suprafeței mediane a corpului de bază
D_i — diametrul interior al corpului de bază
d_m — diametrul suprafeței mediane a racordului
E — modul de elasticitate (Young)
p — presiune interioară
R_c — limita de curgere
R — rezistența de rupere
δ — lungirea la rupere
s — grosimea peretelui corpului de bază

[3] Calculele au fost efectuate de biroul de calcul al Centrului de cercetări și studi pentru inginerie tehnologică de fabricație (C.C.S.I.T.F.) „Griviția-Roșie", București.

s_1 — grosimea peretului racordului
v — coeficient de slăbire
α — coeficient de concentrare a EU; indici: KW-Kellogg-Winn; σ — concentrare de EU în domeniul plastic; ε — intensificare a deformațiilor
ε — deformație relativă
ε_{ref} — deformație de referință
$el\nu$ — coeficientul contracției transversale în domeniul elastic.
$pe\nu$ — coeficientul contracției transversale în domeniul plastic.
σ — EU; indici: ref — referință; ech — echivalent; a — admisibil
Indici: 1 — longitudinal; 2 — circumferențial.

Bibliografie

1. STROHMEIER, K. Konstruktion, **25**, nr. 3, 1973, p. 84
2. (a) PRINCE, N. și RASHID, Y. R. Raport în cadrul Gulf General Atomic Inc. (b) RASHID, Y. R. și GILMAN, J. D.: Raport în cadrul General Electric Cy.-Nuclear Energy Division.
3. SCHULTE, D. Techn. Mitteilungen Krupp, **29**, nr. 2, 1971, p. 89.
4. * * * Design of piping systems. John Wiley, New York (trad. în l. rusă, Gostoptehizdat, Moscova, 1961). Lucrare elaborată de un grup de specialiști ai firmei Kellogg (S.U.A.).
5. WINN, L. Konstruktion, **12**, nr. 9, 1960, p. 368.
6. WINN, L. Konstruktion, **15**, nr. 7, 1963, p. 263.
7. RENERT, M., Calculul și construcția utilajului chimic, **I**, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971.
8. * * * AD-Merkblatt B9 (1977). CARL HEYMANNS, Köln.
9. NEUBER, H. Trans. ASME, aer. E, J. Appl. Mech., **28**, nr. 4, 1961, p.554.
10. NEUBER, H. Konstruktion, **21**, nr. 7, 1968, p. 245.
11. HECKEL, K. și KURTH, U. Konstruktion, **28**, nr. 11, 1976, p. 443.
12. RENERT, M. ș.a. Rev. de chimie, **29**, nr. 2, 1978, p. 169.
13. RENERT, M. și MUSCAN, A. Bulet. ISCIR, nr. 5, 1980, p. 385.
14. RENERT, M. Buletinul Inst. politehnic București, nr. 4, 1982.
15. KÜHNAPFEL, K.-F. și TROOST, A. Konstruktion, **31**, nr. 5, 1979, p. 183.
16. * * * Dimensionamento dei tronchetti applicati ai recipienti cilindrici sogetti a pressione interna. Italsider, 1971.
17. DECOCK, J. Documente ale „First internat, conference on pressure vessel technology", Olanda, 1969.

Intrat în redacție: 8. VI. 1981

REÎNNOIȚI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1982 LA PUBLICAȚIILE INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE:

REVISTA DE CHIMIE

MATERIALE PLASTICE

Destinate atît specialiștilor din sectorul cercetării, cît și celor care lucrează nemijlocit în producție, revistele noastre, singurele publicații de acest gen din țară, vor publica pe mai departe studii și comunicări privind cercetarea științifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producție și eficiența acesteia, teme de inginerie chimică și de utilaje precum și o gamă bogată și diversă de informații referitoare la evoluția chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTELE SE PRIMESC PE ADRESA:

Întreprinderea de prezentare ambalaje pentru chimie (IPAC) — Administrația: București, Str. Bosianu 27—29, sector 4, telefon: 49.65.80 int. 149 — 15.25.80, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R. filiala sectorului 4.

Costul unui abonament este:

REVISTA DE CHIMIE LEI 144 (APARIȚIE LUNARĂ)
MATERIALE PLASTICE LEI 32 (APARIȚIE TRIMESTRIALĂ)

VICTOR IOSIF POP
ŞERBAN IONESCU-HOMORICEANU

Epurarea apelor reziduale din industria de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimică

C.Z. 628.543: 665. 6.

Lucrarea trece în revistă caracteristicile şi procedeele de epurare ale apelor reziduale din rafinării şi unităţi petrochimice. Se analizează funcţionarea unei staţii de epurare în comun a apelor reziduale se fac observaţii critice asupra coagulării şi epurării biologice şi se indică mijloacele adoptate pentru îmbunătăţirea funcţionării. Se discută metode de analiză îmbunătăţite pentru determinarea hidrocarburilor, acizilor naftenici şi a fenolilor în apele reziduale.

Some characteristics of the waste waters treatment processes applied in the petrochemical plants and reffineries are reviewed. The operation of a common waste waters treatment unit is analysed; critical observations are made on the coagulation and biological epuration and several ways for operation improvement are presented. Improved analysis methods for the determination of hydrocarbons, naphtenic acids and phenol content in the waste waters are discussed.

Анализируется работа установки очистки смесей сточных вод различного происхождения. Дается критическая оценка коагуляции и биологической очистки и указывается способ улучшения работы установки. Обсуждаются усовершенствованные методы определения углеводородов, нафтеновых кислот и фенолов в сточных водах.

Apele reziduale din industria de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimică reprezintă una dintre cele mai importante surse de impurificare a cursurilor de ape. În cele ce urmează se discută unele aspecte legate de epurarea acestora [1—9].

Caracteristicile apelor reziduale

Apele reziduale se caracterizează printr-o variaţie mare a caracteristicilor impurificatorilor din punct de vedere cantitativ şi calitativ.

Volumul şi compoziţia apelor reziduale produse în rafinăriile de petrol depind de calitatea ţiţeiului, de profilul de fabricaţie, de vechimea instalaţiilor tehnologice, de tipul de răcire a produselor etc.

Volumul apelor reziduale evacuate de unele rafinării variază între 2,5 şi 3 m^3/t ţiţei prelucrat.

Poluanţii conţinuţi obişnuit în efluenţii rafinăriilor sînt: hidrocarburi, acizi naftenici, fenoli, sulfuri, mercaptani, amoniac, săruri anorganice (cloruri, sulfaţi şi carbonaţi de calciu, de sodiu şi de magneziu), acizi şi hidroxizi alcalini epuizaţi, dizolvanţi (de exemplu furfurolul), particule mecanice (nisip, argilă, cocs de petrol etc).

Ing. VICTOR IOSIF POP şi biolog ŞERBAN IONESCU-HOMORICEANU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.

De asemenea, combinatele petrochimice evacuează volume considerabile de ape reziduale. Acestea conţin, în general, hidrocarburi şi alte produse chimice, al căror număr este extrem de ridicat, iar natura lor este foarte variabilă, depinzînd de procesele de fabricaţie aplicate.

Procedee de epurare

Rezolvarea convenabilă a problemei epurării apelor reziduale din rafinăriile de petrol şi din uzinele petrochimice comportă, înainte de construirea instalaţiilor de epurare convenţionale, aplicarea unor măsuri preventive, şi anume: raţionalizarea consumului de apă industrială, separarea efluenţilor cu grad ridicat de poluare şi preepurarea lor locală, uniformizarea debitului şi concentraţiei apelor reziduale („egalizare") etc.

Reducerea consumului de apă proaspătă şi, implicit, micşorarea volumului de ape reziduale se pot realiza prin metodele obişnuite: extinderea răcirii produselor cu apă recirculată în locul răcirii cu apă în circuit deschis, înlocuirea condensatoarelor barometrice de amestec la instalaţiile de distilare în vid cu condensatoare de suprafaţă, în vederea evitării contaminării apelor, reutilizarea apelor, extinderea schimbului de

căldură dintre produse, introducerea răcirii cu aer în locul răcirii cu apă recirculată etc.

Reducerea gradului de impurificare a apelor reziduale poate fi realizată prin perfecționarea proceselor tehnologice și prin preepurări locale.

Îmbunătățirea procesului tehnologic comportă, în unele cazuri, soluții potrivite și pentru rezolvarea problemelor de impurificare. De exemplu, aplicarea unui procedeu de desulfurare a gazelor bogate și a fracțiunilor lichide care alimentează instalațiile de absorbție și fracționare a gazelor poate elimina formarea leșiilor sulfuroase, surse importante de impurificare [10].

Natura procedeelor de preepurare locală depinde de caracterul impurificatorilor, a căror pătrundere în efluenții globali trebuie evitată.

Egalizarea apare ca necesară, în cazul apelor reziduale de la rafinării și de la uzinele petrochimice, pentru reducerea fluctuațiilor cantitative și calitative ale acestor ape.

Epurarea globală a apelor reziduale din rafinăriile de petrol și combinatele petrochimice se realizează, în mod obișnuit, prin sistemele convenționale de epurare. Acestea cuprind: a) epurare primară, care are ca scop principal îndepărtarea substanțelor în suspensie și a uleiurilor și b) epurare secundară, care include îndepărtarea substanțelor organice solubile prin mijloace biochimice, adică reducerea consumului biochimic de oxigen.

Epurarea primară utilizează tehnicile de separare a dispersiilor cu fază continuă — lichid: decantare, coagulare, flotație.

Epurarea secundară sau biologică constă în obținerea unor culturi bacteriene sub formă de peliculă (filtrare biologică) sau de flocoane (tratare cu nămol activat), care prin adsorbție și prin mecanisme metabolice reduc impuritățile organice din apă. În general, la tratarea apelor reziduale se folosesc bacterii aerobe. Degradarea substanței organice din apă se face pînă la CO_2 și apă, cu ajutorul unor enzime specifice, conform reacției generale:

$$\text{materie organică} + O_2 + \text{bacterii} \rightarrow \text{masă bacteriană} + CO_2 + H_2O + \text{energie}$$

În această reacție, o cantitate definită de materie organică este oxidată, eliberîndu-se energia necesară bacteriilor pentru conversia materiei organice în material celular. Ritmul și eficiența proceselor metabolice de oxidare și de sinteză depind, în mare măsură, de cantitatea disponibilă de hrană și de factorii de mediu.

Epurarea apelor reziduale industriale trebuie să comporte și eliminarea reziduurilor solide rezultate din procesele de epurare convenționale, adică prelucrarea nămolurilor. Preocupările în acest domeniu se axează pe elaborarea unor procedee de deshidratare mecanică, al căror scop este reducerea volumului de nămol. Structura coloidală a nămolurilor impune, pentru obținerea unei deshidratări eficiente, o condiționare prealabilă. Nămolul uscat se poate distruge prin incinerare.

Sistemele convenționale de epurare nu asigură îndepărtarea completă a impurificatorilor. Efluentul biotratat va conține încă substanțe organice dizolvate și suspensii, precum și substanțe minerale (azot sub diverse forme și fosfați). Finisarea efluentului biotratat, denumită epurare terțiară, poate fi realizată cu ajutorul următoarelor procedee: a) tratament biologic ulterior, de exemplu prin lagune aerate. În acest sistem eliminarea substanțelor biodegradabile are loc lent și sînt necesare suprafețe mari de teren, care în general nu sînt disponibile. Compușii nebiodegradabili nu sînt eliminați; b) filtrarea prin nisip pentru îndepărtarea suspensiilor; c) adsorbția pe cărbune activ; d) diverse procese fizice (de exemplu: spumarea, distilarea, congelarea, osmoza inversă, electrodializa) și procese chimice (precipitarea, oxidarea chimică și oxidarea electrochimică).

Epurarea terțiară este aplicată numai în cazuri specifice. Generalizarea aplicării epurării terțiare este încă improbabilă din cauza costurilor excesive și a dificultăților tehnice. Se apreciază că pentru reducerea CBO rezidual și a CCO nebiodegradabil, adsorbția pe cărbune activ, precedată de filtrarea prin nisip, pentru eliminarea suspensiilor, este potențialmente procesul cel mai eficace și convenabil din punct de vedere economic.

Cercetări privind epurarea apelor reziduale din industria de prelucrare a țițeiului

Datorită complexității calitative a apelor reziduale de la rafinăriile de petrol este indispensabilă abordarea unor cercetări la scară de laborator și / sau la scară pilot, înainte de construirea unei instalații de epurare.

Cercetările întreprinse au vizat elaborarea unor operații fizice sau procese chimice pentru preepurarea unor surse cu un grad foarte ridicat de poluare sau cu un conținut de compuși speciali, precum și experimentări pentru aplicarea metodelor de epurare convențională, prin coagulare și oxidare biologică, la efluenții totali ai unor rafinării.

În domeniul preepurării, cercetările au dus la elaborarea unor procedee originale, pentru purificarea fluxurilor cu conținut de acizi naftenici, de acizi sulfonici și de particule de cocs petrolier.

Metoda elaborată pentru îndepărtarea acizilor naftenici [11] constă în extracția acestora cu petrol, în mediu acid și în prezență de clorură de sodiu. S-a prevăzut construirea unor instalații industriale.

Metoda elaborată pentru îndepărtarea acizilor sulfonici [12] constă în extracție cu alcool izobutilic, *p*H-ul mediului putînd fi între 1—13. Rezultatele obținute sînt aplicabile în practică.

Pentru limpezirea apei provenite de la tăierea hidraulică a cocsului petrolier, în vederea refolosirii acesteia, s-a elaborat un procedeu de preepurare [13], care constă în decantare gravitațională preliminară, tratare cu coagulanți în asociere cu polielectroliți și decantare finală. Instalații industriale s-au construit la toate unitățile echipate cu instalații de cocsare întîrziată.

Preepurarea surselor încărcate cu acizi sulfonici a fost experimentată și prin metodele recomandate în literatura de specialitate, pentru îndepărtarea detergenților anion-activi din apele reziduale industriale.

O grupă de metode a inclus metodele bazate pe coagulare. Coagulanții utilizați au fost sărurile de aluminiu și de fier și coagulanții anorganici complecși

de tip Feral și Feralti [14]. Utilizarea acestor reactivi asigură un efect de epurare avansat.

O altă metodă de îndepărtare a acizilor sulfonici a constat în precipitare cu clorură de calciu [15]. Lucrarea conține și elemente originale constînd în aplicarea unor informații de literatură pentru un caz particular (leșia sulfonică rezultată la rafinarea uleiului de transformator), stabilirea mecanismului de eliminare a acizilor sulfonici sub acțiunea clorurii de calciu și evidențierea posibilității de a se deshidrata precipitatul obținut. Rezultatele obținute sînt aplicabile în practică.

Pentru eliminarea acizilor sulfonici remanenți în urma tratării prin precipitare sau coagulare a leșiei sulfonice s-a investigat posibilitatea utilizării unor schimbători de ioni [16].

Două lucrări, din seria consacrată preepurării unor surse de ape reziduale, conțin rezultatele cercetărilor de laborator privind posibilitatea convertirii sulfurilor sub acțiunea oxigenului din aer, respectiv a peroxidului de hidrogen [17, 18]. Concluziile asupra posibilității preepurării leșiilor sulfuroase prin oxidare cu oxigen din aer au servit pentru proiectarea unei instalații industriale.

Alte două lucrări din aceeași serie prezintă rezultatele cercetărilor asupra posibilității stripării sulfurilor din leșii sulfuroase [19] și respectiv striparea selectivă a sulfurilor în prezența amoniacului din condensatele tehnologice [20]. Rezultatele obținute au permis proiectarea de instalații industriale, pentru striparea leșiilor sulfuroase și pentru striparea condensatelor impurificate cu sulfuri și amoniac.

Într-o ultimă lucrare [21], se prezintă informații privitoare la funcționarea unei coloane de desorbție a H_2S din apele reziduale ale unei instalații de cracare catalitică. Se fundamentează posibilitatea utilizării ca agent de stripare a gazelor arse, rezultate de la regenerarea catalizatorului, renunțîndu-se la abur. Lucrarea rezolvă o problemă tehnică prin folosirea la scară industrială a unei soluții elaborate anterior, pe scară de laborator [20]. Fezabilitatea operației se bazează pe efectul combinat al gazelor arse, de agent acidulant (datorat prezenței CO_2) și în același timp de antrenant (datorat prezenței N_2). Eliminarea sulfurilor este selectivă și integrală.

O altă direcție de preocupări a constituit-o adaptarea procedeelor convenționale de epurare (coagulare și epurare biologică) la specificul apelor din rafinăriile de petrol.

În cadrul investigațiilor privind posibilitatea coagulării efluenților de rafinărie s-a stabilit domeniul optim de coagulare, dozele necesare de coagulanți clasici și anorganici complecși precum și caracteristicile de sedimentare ale suspensiilor [22]. S-au obținut randamente de epurare care atestă posibilitatea înlocuirii coagulanților clasici cu cei anorganici complecși. Studiul spectrelor în infraroșu și prin microscopie electronică, întreprins asupra produselor rezultate la coagulare au dat indicații asupra mecanismelor de eliminare a hidrocarburilor, a acizilor naftenici [22] și sulfonici [14].

În continuare s-au stabilit efectele prezenței acizilor naftenici și sulfonici asupra epurării prin coagulare cu sulfat feros și sulfat de aluminiu a apelor reziduale din rafinării [23].

S-a studiat apoi influența polimerilor organici solubili în apă denumiți „polielectroliți" asupra dozajului de coagulant și evoluției procesului de coagulare cu sulfat feros a apelor reziduale din rafinăriile de petrol [24].

În cadrul cercetărilor întreprinse asupra epurării biologice a apelor reziduale din rafinării s-a constatat că pentru apele reziduale de acest tip, caracterizate printr-o concentrație relativ redusă de substanțe biodegradabile, există un timp de aerare optim, de ordinul a 6÷8 ore [25].

Pe baza experimentării timp îndelungat a unei instalații de epurare biologică cu nămol activat, s-a demonstrat că se pot supune epurării ape conținînd 100 mg/dm³ produse petroliere, față de aproximativ 50 mg/dm³, indicat de literatură [26].

Alte experimentări au arătat superioritatea operației de oxidare biologică organizată în două trepte, față de cea într-o treaptă. Se realizează o epurare mai intensă și se creează premisa preluării „șocurilor" în concentrația impurificatorilor [27].

Folosind metoda epurării în două trepte și un nămol activat acomodat la fenoli și mercaptani, respectiv la acizi naftenici și sulfonici, s-a constatat că sistemul biologic se menține la un comportament și nivel de activitate normal, chiar la concentrații ridicate ale impurificatorilor în cauză [28, 29]. Asupra rolului acizilor naftenici în procesul de creștere a microorganismelor din nămolul activat [29] s-a propus o ipoteză proprie.

Un alt domeniu abordat a fost condiționarea cu coagulanți clasici și anorganici complecși a unor tipuri de nămoluri, generate în cursul epurării apelor reziduale din rafinăriile de petrol [30]. S-a stabilit domeniul optim de *p*H pentru coagulare, dozele necesare de coagulanți, caracteristicile de filtrare ale nămolurilor coagulate (exprimate cantitativ prin rezistența specifică la filtrare), precum și caracteristicile de sedimentare ale acestora. Datele experimentale obținute atestă posibilitatea înlocuirii coagulanților clasici cu cei anorganici complecși, în vederea condiționării nămolurilor provenite de la epurarea apelor reziduale.

Paralel cu elaborarea proceselor de epurare s-a procedat la îmbunătățirea metodelor de control al poluării. Utilizarea spectrelor electronice în ultraviolet (domeniul 200—300 nm) permite determinarea globală și/sau individuală a hidrocarburilor și a acizilor naftenici din apele reziduale și de suprafață, cu o precizie de 1% și o sensibilitate de pînă la 0,08 mg/dm³ [31].

Utilizîndu-se particularitățile spectrelor electronice în ultraviolet (200—350 nm), s-a stabilit o metodă directă și pentru determinarea fenolilor din apele reziduale. Analiza statistică arată că metoda se încadrează în limitele metodei spectrale, ea fiind aplicată cu succes la controlul poluării cu acești impurificatori [32].

Probleme ridicate de exploatarea stațiilor de epurare

Pe baza cercetărilor efectuate s-au stabilit o serie de procese de epurare chimico-biologică, care au stat la baza construirii unor stații de epurare.

Una dintre acestea, avînd o capacitate de peste 1000 m³/oră, epurează în comun apele reziduale

evacuate din mai multe rafinării. Epurarea apelor reziduale constă din: (a) epurare primară, cuprinzînd separarea gravitaţională a produselor petroliere, coagularea cu sulfat feros şi var, urmată de decantare—flotaţie; (b) epurare secundară (biologică) cu nămol activat în două trepte şi (c) prelucrarea nămolurilor, cuprinzînd o îngroşare a ansamblului de nămoluri provenind din procesele de epurare, o deshidratare a nămolurilor îngroşate prin filtrare la vid şi incinerarea nămolurilor deshidratate.

Staţia a intrat recent în funcţiune. Din exploatarea pînă în prezent a acestei unităţi, se poate afirma, că este foarte utilă existenţa treptei mecanice de epurare, deoarece apele reziduale afluente conţin încă cantităţi apreciabile de produse petroliere în stare de suspensie.

Treapta de coagulare-flotaţie funcţionează în condiţii optime, conţinutul de produse petroliere din apa coagulată fiind cuprins între 30—50 mg/dm³. După o perioadă de exploatare s-a constatat coroziunea puternică a agitatoarelor mecanice de la faza de amestecare rapidă.

Pentru îmbunătăţirea funcţionării staţiei de epurare la treapta de coagulare s-a înlocuit agitatorul mecanic cu un dispozitiv de aerare—amestecare cu jet [33], ceea ce a dus la îmbunătăţirea agitării, oxidarea parţială a sulfurilor din apa de epurat şi reducerea consumurilor energetice.

La etapa de epurare biologică s-au înlocuit aeratoarele de suprafaţă din treapta I cu dispozitive de aerare — amestecare cu jet. În felul acesta s-a putut obţine şi întreţine nămolul biologic în bazinul de aerare, realizîndu-se eficienţe de epurare de aproximativ 50% faţă de produsele petroliere. În prezent se continuă înlocuirea aeratoarelor de suprafaţă din treapta II cu aceleaşi dispozitive cu jet, ceea ce va permite realizarea gradului de eficienţă estimat al staţiei.

Concluzii

S-au examinat principalele probleme ridicate de epurarea apelor reziduale din industria de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimică.

Datorită diversităţii materiilor prime, a produselor finite şi gradului de tehnicitate al unităţii respective, volumele şi calităţile apelor reziduale de la rafinăriile de petrol şi combinatele petrochimice variază în limite foarte largi.

Mijloacele preventive de combatere a poluării apelor se referă la circuitul interior al apei în uzină, şi în special, la măsurile destinate pentru diminuarea volumului şi a nocivităţii apelor reziduale în cauză.

De obicei, în rafinăriile de petrol şi unităţile petrochimice, epurarea apelor reziduale se practică în mai multe trepte, comportînd procedee fizice, fizico-chimice, chimice şi biologice. Majoritatea acestor procedee generează nămoluri, a căror eliminare nu poate fi subestimată.

Nu este posibil a se da o soluţie standard pentru epurarea apelor reziduale petroliere şi petrochimice.

Experienţa rezultată din exploatarea staţiilor de epurare a indicat necesitatea proiectării, testării şi omologării unor utilaje specifice proceselor de epurare, cu performanţe ridicate şi cu bună fiabilitate în exploatare.

Bibliografie

1. MEINCK, F., STOOFF, H. şi KOHLSCHÜTTER, H. Les eaux résiduaires industrielles, Masson, Paris, 1970, p. 541.
2. CHEVALLIER, R. La Technique de l'Eau et de l'Assainissement, nr.386, febr. 1979, p. 33
3. WANDERPOORTEN, W. La Technique de l'Eau et de l'Assainissement, nr. 398 febr. 1980. p. 7
4. * * * Inquinamento, nr. 10, oct. 1979, p. 45
5. POP, V. Petrol şi Gaze, 17, nr. 5—6, (mai-iun. 1966), p. 277
6. POP, V., IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I., şi VÎLCU, S. Protecţia apelor prin epurarea avansată a efluenţilor din rafinăriile de petrol. Simpozionul „Populaţia — resursele naturale şi mediul înconjurător" Cluj, 4—5 aprilie 1974.
7. POP, V. şi POPESCU, A. Aspecte ale combaterii poluării apelor de suprafaţă în unităţile din industria chimică din raza municipiului Ploieşti. Simpozionul „Probleme actuale privind poluarea în judeţul Prahova" Ploieşti, 24 mart. 1975.
8. POP, V., IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I., VÎLCU, S., MUNTEANU, M. şi DACIN, E. Epurarea apelor reziduale industriale din rafinăriile şi combinatele petrochimice ale oraşului Ploieşti. Simpozionul „Aşezările umane şi mediul înconjurător în procesul de dezvoltare a României", Bucureşti, 9—10 sept. 1975.
9. POP, V., IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I. şi DACIN, E. Procedee şi instalaţii pentru epurarea apelor reziduale din rafinăriile de petrol şi unităţile petrochimice. Simpozionul „Progresul ştiinţific şi tehnic pentru protecţia mediului înconjurător" Bucureşti, 6 april. 1978.
10. ROBU, V. I., TARAN, C. şi STRATULĂ, C. Petrol şi Gaze, **14**, nr. 10, 1963, p. 503
11. POP, V. I., CEIANU, M. şi IONESCU, S. I. Brevet R.S.R. 60191, 1976
12. POP, V. I., IONESCU, S. I., CIORT, V., DESPA, S. I., FARCAŞ, I. şi GRIGORIU, D. Brevet R.S.R. 58309, 1975.
13. MUNTEANU, M., POP, V.I., DACIN, E. şi STOICA, A. Brevet R.S.R. 65449 1978.
14. COCHECI, V., POP, V.I., BACALOGLU, R., MARTIN, A. şi LÖRINCZI, E. Buletin ştiinţific şi tehnic al Institutului politehnic „Traian Vuia" Timişoara, **23**, fascicule 1, 1978, p. 7.
15. POP, V. I. Rev. Chimie, **29**, nr. 1, 1978, p. 60.
16. POP, V. I. Rev. Chimie, **29**, nr. 2, 1978, p. 153
17. POP, V. I. Rev. Chimie, **28**, nr. 8, 1977, p. 765
18. POP, V.I. Rev. Chimie, **30**, nr. 1, 1979, p. 60
19. POP, V. I. Rev. Chimie, **30**, nr. 3, 1979, p. 257.
20. POP, V. I. Rev. Chimie, **30**, nr. 8, 1979, p. 784.
21. POP, V. I.Rev. Chim. 32, nr. 12, 1981, p. 1191
22. COCHECI, V., POP, V.I., BACALOGLU, R., MARTIN, A. şi LÖRINCZI, E. Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului politehnic „Traian Vuia" Timişoara, **23**, fascicula 1, 1978, p. 15
23. POP. V. I. Rev. Chimie, **29**, nr. 10, 1978, p. 967.
24. POP. V.I. Rev. Chimie, **29**, nr. 11, 1978, p. 1060.
25. POP, V.I. şi IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I. Petrol şi Gaze, **25**, nr. 1, 1974, p. 46.
26. POP, V. I., şi IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I. Petrol şi Gaze, **25**, nr. 2, 1974, p. 96.
27. POP, V. I. şi IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I. Petrol şi Gaze, **25**, nr. 3, 1974, p. 144.
28. POP, V. I. şi IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I. Rev. Chimie, **26**, nr. 1, 1975, p. 56.
29. POP. V. I. şi IONESCU-HOMORÎCEANU, S. I. Rev. Chim., **26**, nr. 3, 1975, p. 241
30. COCHECI, V. şi POP, V.I. Cercetări privind condiţionarea nămolurilor cu coagulanţi anorganici complecşi. Institutul politehnic „Traian Vuia" Timişoara. Sesiune de comunicări, 13—15 mai 1977.
31. MOŞESCU, N., KALMUŢCHI, G. şi POP, V.I. Brevet R.S.R. 60217, 1976
32. MOŞESCU, N., KALMUŢCHI, G. şi POP, V.I. Rev. Chim, **27**, nr. 10 1976, p. 897.
33. BĂLĂCESCU, A., VÎLCU, S., POPOVICI, G. şi IONESCU, S.I. Brevet R.S.R. 74485 1978.

Intrat în redacţie: 19. II. 1981.

scurte comunicări

IOAN SÂRGHIE şi ELENA SÎRGHIE

Separarea prin extracţie a elementelor din grupa a III-a. III. Separarea în sistemul tiocianat-proclorperazina

Studiul extracţiei lichid—lichid, folosind amestecuri de extractanţi, a fost abordat relativ recent, cînd Cunningham, studiind separarea prazeodimului şi neodimului [1], a constatat o mărire a procentului de extracţie dacă se foloseşte ca reactiv de complexare amestecul de tenoiltrifluoroacetonă şi tributilfosfat.

Acest fenomen a fost remarcat şi de alţi cercetători în cazul extracţiei actinidelor [2—5], uraniului [6], lantanidelor [7,8], zincului [9], fierului [10] etc. Fenomenul de intensificare a extracţiei a fost numit sinergism, şi a fost definit astfel de Baes [11]: dacă doi agenţi complexanţi A şi B care nu reacţionează între ei şi care separat pot extrage o specie M dintr-o fază apoasă formînd o specie MA_a şi, respectiv, MB_b, pot împreună să formeze o specie MA_aMB_b poartă numele de efect sinergic sau sinergism.

Sinergismul are ca efect mărirea coeficientului de repartiţie a unui ion metalic, în timp ce efectul invers, de micşorare a coeficientului de repartiţie, prin utilizarea amestecurilor de reactanţi, se numeşte antisinergism.

Pentru a defini cantitativ sinergismul, Taube [12] introduce coeficientul sinergic S, definit astfel:

$$S = lg \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2}$$

în care, $D_{1,2}$ reprezintă coeficientul de repartiţie în prezenţa ambilor extractanţi; D_1 — coeficientul de repartiţie în prezenţa extractantului A; D_2 — coeficientul de repartiţie în prezenţa extractantului B.

Coeficientul S caracterizează abaterea de la aditivitate a procesului de extracţie. Dacă $S > O$, este prezent sinergismul (sinergism pozitiv), dacă $S = 0$ sistemul este nesinergic (se respectă aditivitatea) şi dacă $S < 0$ este prezent antisinergismul (sinergism negativ).

În notele anterioare s-a studiat extracţia aluminiului, galiului, indiului şi taliului în sistemul clorură — prometazină [13] şi în sistemul clorură — clorpromazină şi clorură — procloperazină [14].

Problema care a preocupat în continuare pe autori a fost studiul sistematic al extracţiei aluminiului, galiului, indiului şi taliului în sistemul sulfocianură — proclorperazină, utilizînd diverşi solvenţi aprotici.

Dr. chim. IOAN SÂRGHIE, Institutul politehnic —, Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică, Dr. chim. ELENA SÎRGHIE, Institutul de medicină şi farmacie. — Iaşi Facultatea de farmacie

Partea experimentală

Pentru extracţie s-au utilizat soluţii clorhidrice de aluminiu, galiu, indiu şi taliu în acid clorhidric 0,5 molar. Concentraţiile fazei apoase, înainte de extracţie, au fost egale cu 10^{-4} moli/l pentru aluminiu, $1{,}67.10^{-4}$ moli/l pentru galiu, 10^{-4} moli/l pentru indiu şi $8.31.10^{-5}$ moli/l pentru taliu. Faza apoasă conţinea cantităţi variabile de sulfocianură de amoniu, cuprinsă între 1 şi 7 moli/l. Concentraţia preclorperazinei a fost de $1{,}7.10^{-3}$ moli/l în acid clorhidric 0,5 molar. Agitarea fazelor s-a realizat cu un aparat cu programarea agitării prin rotire, timp de 10 min, cu o viteză de agitare egală cu 60° rot./min [15].

Probele pentru determinare cantitativă au fost colectate din faza apoasă. Aluminiul s-a determinat spectrofotometric cu hematoxilină [16], galiul s-a determinat spectrofotometric cu rodamină-B [17], indiul şi taliul s-au determinat spectrofotometric cu oxină [18], respectiv cu rodamină-B [19]. Determinările s-au realizat cu spectrofotometrul VSU-2 Carl Zeiss — Jena.

Calculul mărimilor ce caracterizează procesul de extracţie s-a făcut utilizînd relaţia:

$$E = \frac{100\ D}{D + V_a/V_0}$$

în care: E este procentul de extracţie; D — coeficientul de repartiţie; V_a şi V_0 — volumul fazei apoase şi, respectiv, volumul fazei organice.

Rezultate şi discuţii

Echilibrînd faze apoase clorhidrice (HCl 0,5 molar) de aluminiu, galiu, indiu şi, respectiv, taliu cu proclorperazină, cu volume egale de solvenţi organici aprotici, se constată că deşi, se formează în

Tabelul 1

EXTRACŢIA SINERGICĂ A GALIULUI ÎN BENZEN

$[SCN^-]$, moli/l	Ga—SCN		Ga—SCN—PCP		S
	D_1	E,%	$D_{1,2}$	E,%	
1	0	0	0	0	$-\infty$
3	0,031	3,00	0	0	$-\infty$
5	0,121	10,98	0,14	12,50	0,057
7	0,330	24,99	0,64	39,00	0,188

Tabelul 2

EXTRACŢIA SINERGICĂ A GALIULUI ÎN DICLORETAN

$[SCN^-]$, moli/l	Ga — SCN		Ga — SCN — PCP		S
	D_2	E,%	$D_{1,2}$	E,%	
1	0,24	19,77	54,55	98,20	2,357
3	0,70	41,16	∞	100	∞
5	3,04	75,24	∞	100	∞
7	10,57	91,36	∞	100	∞

Tabelul 3

EXTRACŢIA SINERGICĂ A GALIULUI ÎN CLORURĂ DE METILEN

$[SCN^-]$, moli/l	Ga — SCN		Ga — SCN — PCP		S
	D_2	E,%	$D_{1,2}$	E,%	
1	0,015	1,50	9,01	90,00	2,78
3	0,015	1,50	24,06	96,01	3,24
5	0,015	1,50	∞	100	∞
7	0,015	1,50	∞	100	∞

Tabelul 4

EXTRACȚIA SINERGICĂ A INDIULUI ÎN BENZEN

[SCN⁻], moli/l	In — SCN		In — SCN — PCP		S
	D_2	E,%	$D_{1,2}$	E,%	
1	0,022	2,17	0,87	46,56	1,597
3	0,35	26,08	1,09	52,30	0,493
5	0,53	34,78	1,30	56,50	0,389
7	0,64	39,13	1,30	56,50	0,307

Tabelul 5

EXTRACȚIA SINERGICĂ A INDIULUI ÎN DICLORETAN

[SCN⁻], moli/l	In — SCN		In — SCN — PCP		S
	D_2	E,%	$D_{1,2}$	E,%	
1	0,045	4,35	0,35	26,09	0,891
3	0,31	23,91	0,67	40,25	0,334
5	0,48	32,61	0,87	46,09	0,248
7	0,84	45,65	1,09	52,10	0,110

Tabelul 6

EXTRACȚIA ANTISINERGICĂ A INDIULUI ÎN CLORURĂ DE METILEN

[SCN⁻], moli/l	In — SCN		In — SCN — PCP		S
	D_2	E,%	$D_{1,2}$	E,%	
1	0,28	21,73	0,21	17,60	−0,125
3	0,84	45,65	0,35	26,08	−0,380
5	1,19	54,34	0,77	43,50	−1,190
7	2,28	69,56	1,09	52,10	−1,320

faza apoasă complecși ionici, aceștia sînt insolubili în solvenții organici utilizați. Deci, coeficientul de repartiție D_1 va fi în toate cazurile egal cu zero.

1. Extracția sinergică a aluminiului și taliului

Echilibrînd faze apoase clorhidrice (HCl 0,5 molar) de aluminiu și, respectiv, de taliu ce conțin sulfocianură de amoniu (1—7 moli/l), cu volume egale de solvenți organici aprotici (benzen, dicloretan, clorură de metilen, tetraclorură de carbon etc.) nu se produce o extracție în solventul organic. Dacă în sistem se introduce și proclorperazină (PCP), procentul de metal extras nu depășește 5—10%. Din aceste motive, autorii s-au preocupat în acest studiu mai mult de comportarea galiului și indiului în sistemul sulfocianură — solvent organic și în sistemul sulfocianură—proclorperazină— solvent organic.

2. Extracția sinergică a galiului

Folosind ca solvent benzenul, galiul se extrage într-un procent mai mare în prezența proclorperazinei (PCP), la concentrații ridicate de sulfocianură fiind prezent un slab efect sinergic pozitiv (tabelul 1).

Galiul se poate extrage cantitativ, folosind ca solvent dicloretanul, în prezență de proclorperazină, chiar la concentrații mici de sulfocianură de amoniu. Se constată existența unui puternic efect sinergic pozitiv (tabelul 2).

Folosind ca solvent clorura de metilen, galiul se extrage cantitativ în sistemul sulfocianură—proclorperazină, constatîndu-se un puternic efect sinergic pozitiv (tabelul 3).

2. Extracția sinergică a indiului

Studiul extracției indiului în sistemul sulfocianură — proclorperazină — solvent organic aprotic dovedește prezența unui efect sinergic. Astfel, în cazul extracției indiului în benzen, în prezența proclorperazinei, se constată o mărime a procentului de extracție cu circa 20% (tabelul 4).

Folosind ca solvent dicloretanul, indiul se extrage într-un procent mai mare în prezența proclorperazinei, fiind prezent un efect sinergic pozitiv (tabelul 5).

În clorură de metilen indiul se extrage într-un procent mai mic în prezență de proclorperazină decît în absența acesteia, fiind prezent un efect antisinergic (tabelul 6).

Concluzii

Din analiza datelor experimentale se pot trage următoarele concluzii:

a. Aluminiul și taliul nu se extrag în sistemul sulfocianură — proclorperazină — solvent organic, ceea ce permite o bună separare, prin extracție sinergică, a acestora de galiu și indiu.

b. La extracția galiului în benzen, dicloretan și clorură de metilen, folosind ca reactivi sulfocianura de amoniu și proclorperazina, se constată existența unui efect sinergic pozitiv, cu atît mai pronunțat cu cît concentrația în sulfocianură crește.

c. La extracția indiului în aceleași sisteme se constată existența unui efect sinergic pozitiv în cazul utilizării ca solvent a benzenului și dicloretanului. Efectul sinergic este mai pronunțat la concentrații mai scăzute în sulfocianură de amoniu.

d. La extracția indiului în clorură de metilen este prezent un efect sinergic negativ care se accentuează cu creșterea concentrației sulfocianurii de amoniu.

Bibliografie

1. CUNNINGHAM, J. G., SCARGILL, P., WILLIS, H. H., AERE/C/M, 1954, p. 215.
2. IRVING, H. M., EDGINGTON, D. N., J. Inorg. Nuclear Chem., **15**, 1960, p. 158.
3. IRVING, H. M., EDGINGTON, D. N., J. Inorg. Nuclear Chem., **20**, 1961, p. 314.
4. IRVING, H. M., NIAIMI-A.N.S., J. Inorg. Nuclear Chem., **27**, 1965, p. 1671.
5. IRVING, H. M., NIAIMI-A.N.S., J. Inorg. Nuclear Chem., **27**, 1965, p. 2231.
6. TAUBE, M., Radiokhimiya, **4**, 1962, p. 260.
7. DYRSSEN, D., KUKA, L., Acta Chem. Scand., **14**, 1960, p. 1945.
8. DYRSSEN, D., SILLEN, G., Acta Chem. Scand., **18**, 1964, p. 224.
9. ZOLOTOV, YU. A., GAVRILOVA, I. G., Radiokhimiya, **11**, 1969, p. 389...
10. PATIL, S. P., SHINDE, V. M., FRESENIUS, Z., Anal. Chem., **265**, 1973, p. 349.
11. BAES, JR. C. F., Nuclear Science and Engineering, **16**, 1963, p. 405.
12. TAUBE, M., SIEKIERSKI, S., Nucleonika, **6**, 1961, p. 489.
13. SÎRGHIE, E., SÂRGHIE, I., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 863.
14. SÂRGHIE, I., SÎRGHIE. E., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 1175.
15. SÂRGHIE, I., FIȘEL, S., Chimie analitică (București), **2**, 1972, p. 113.
16. KOLTHOFF, I. M., ELVING, P. J., Treatise on Analytical Chemistry, Part II, vol. **4**, New York, Interscience, 1964, p. 403.
17. SANDELL, E. B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 2-nd edition, Interscience Publishers, Ina, New York, 1959, p. 475.
18. JENTZSCH, D., FROTSCHEN, I., SCHWERDTFEGER, G., SARFERT, G., Z, Analyt-Chem., **144**, 1955, p. 11.
19. SANDELL, E. B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 2-nd edition, Inter. science Publishers, Ina, New York, 1959, p. 830.

Intrat în redacție: 25. II. 1980

ION CURIEVICI, ŞTEFAN UNGUREANU, MIHAI TOMNIUC

Debitmetru cu diafragmă şi silfoane

Debitmetrele cu diafragmă cunoscute conţin, alături de diafragmă, care traduce debitul în diferenţă de presiune statică, un manometru diferenţial, pentru măsurarea acestei căderi de presiune. Legătura dintre locul de prelevare a căderii de presiune şi dispozitivul de măsurare a acesteia se realizează prin conducte cu diametru mic. La aparatele industriale, măsurarea căderii de presiune se face, de regulă, cu traductoare presiune — deplasare construite cu membrane sau burdufuri.

Dezavantajele acestor tipuri de debitmetre sînt:

— utilizarea unui manometru diferenţial, care trebuie ataşat dispozitivului cu diafragmă, pentru a măsura căderea de presiune pe aceasta;

— introducerea de pierderi suplimentare de presiune, întrucît legătura între camerele de măsură ale diafragmei şi manometrul diferenţial, se face prin intermediul unor conducte;

— necesitatea asigurării unei etanşeităţi perfecte a traseului de la camerele diafragmei la manometrul diferenţial;

— respectarea cu stricteţe a unor condiţii rigide de poziţionare a manometrului diferenţial faţă de locul de prelevare a căderii de presiune, în funcţie de fluidul al cărui debit se măsoară;

— debitmetrele cu diafragmă construite după soluţia cunoscută sînt voluminoase şi necesită o întreţinere pretenţioasă.

Debitmetrul cu diafragmă şi silfoane, prezentat în acest articol, are ca element sesizor un „dispozitiv indicator de circulaţie de fluide", descris într-un brevet de invenţie, emis în Franţa [1], parţial modificat, la care, în locul sistemului electric simplu de semnalizare a circulaţiei fluidului, au fost ataşate, prin intermediul unui element mecanic, un adaptor deplasare unghiulară — curent electric şi un aparat secundar de măsură, ambele de fabricaţie românească [2]. Acest debitmetru înlătură dezavantajele menţionate prin utilizarea unui traductor unic şi direct debit — deplasare, format dintr-o diafragmă, plasată între două silfoane cu diametrul interior egal cu cel al conductei. Sistemul este intercalat pe conducta prin care se transportă fluidul de măsurat, legătura elastică formată din silfoane permiţînd deplasarea liniară a diafragmei sub acţiunea diferenţei de presiune de pe cele două feţe ale sale, cu distanţe ce sînt funcţie de debit. Deplasarea liniară, la rîndul ei, este convertită în deplasare unghiulară şi apoi în semnal electric măsurat cu un aparat secundar, care poate fi gradat direct în unităţi de debit.

Prof. ing. ION CURIEVICI, dr. ing. ŞTEFAN UNGUREANU şi ing. MIHAI TOMNIUC, Institutul politehnic — Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

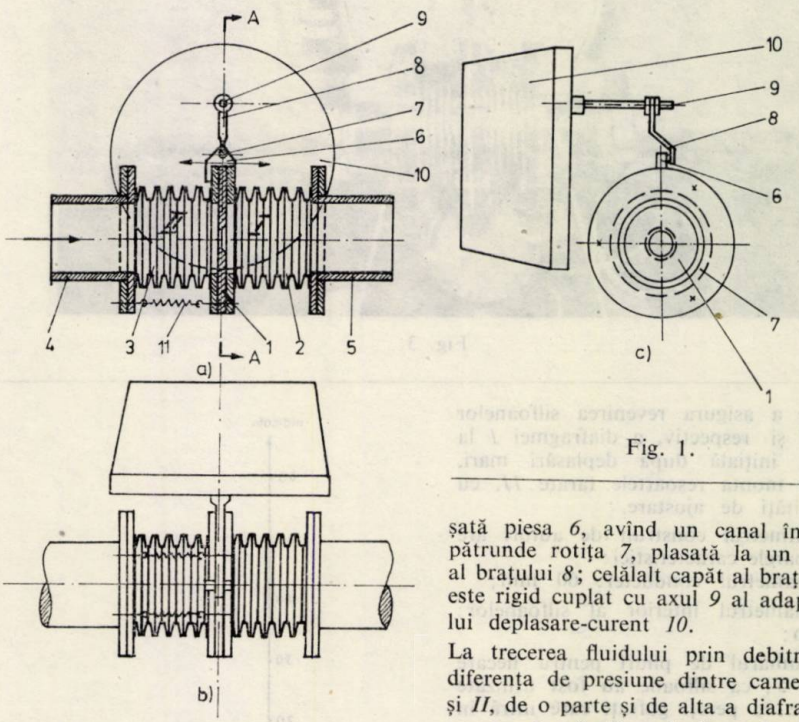


Fig. 1.

În figura 1 se prezintă un exemplu de realizare practică a debitmetrului cu diafragmă şi silfoane. Diafragma *1* este plasată între tuburile cu pereţi gofraţi (silfoanele) *2* şi *3*, întregul sistem fiind introdus, prin intermediul unor flanşe, între tronsoanele *4* şi *5* ale conductei prin care circulă fluidul al cărui debit se măsoară. De diafragma *1* este ataşată piesa *6*, avînd un canal în care pătrunde rotiţa *7*, plasată la un capăt al braţului *8*; celălalt capăt al braţului *8* este rigid cuplat cu axul *9* al adaptorului deplasare-curent *10*.

La trecerea fluidului prin debitmetru, diferenţa de presiune dintre camerele *I* şi *II*, de o parte şi de alta a diafragmei, generează o forţă ce deplasează peretele mobil *1* în sensul curgerii fluidului cu o distanţă ce depinde de debit; prin intermediul piesei *6*, braţul *8* cu rotiţa *7* execută o mişcare de rotaţie în jurul axului *9*, rotindu-l cu un unghi ce depinde de debit. Adaptorul deplasare — curent *10* traduce rotirea axului *9* în semnal electric — curent în banda 2—10 mA — semnalul unificat al sistemelor automate de măsură şi reglare.

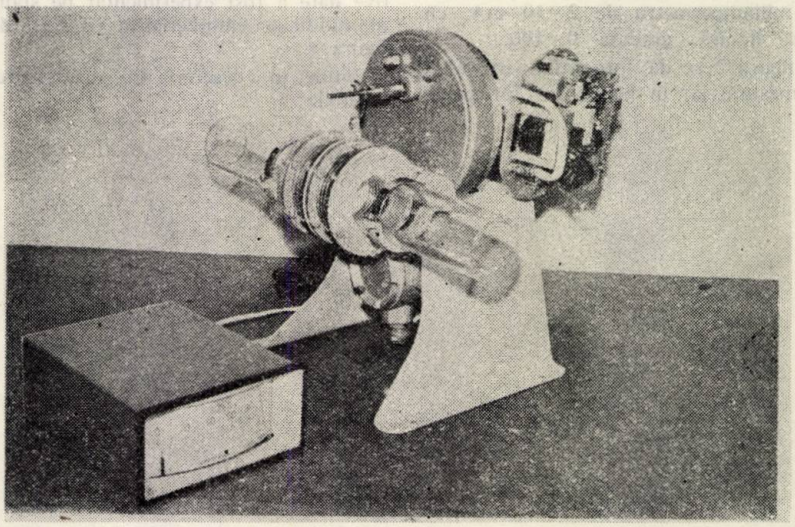


Fig. 2.

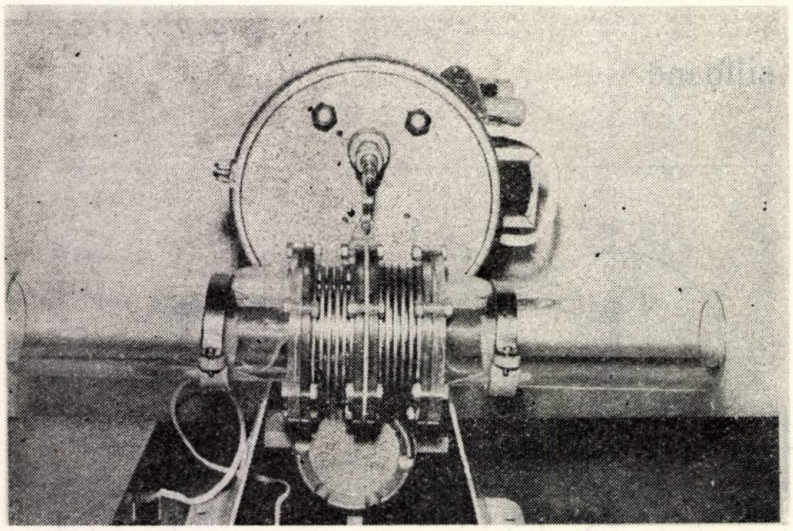


Fig. 3.

Pentru a asigura revenirea silfoanelor *2* şi *3* şi respectiv, a diafragmei *1* la poziţia iniţială după deplasări mari, se pot monta resoartele tarate *11*, cu posibilităţi de ajustare.

Debitmetrul construit de autori are următoarele caracteristici:

— diametrul conductei: 60 mm;

— diametrul interior al silfoanelor: 60 mm;

— numărul de pliuri pentru fiecare silfon: 5; ca silfoane au fost utilizate tuburile cu pereţi gofraţi care intră în componenţa traductoarelor de presiune diferenţială tip AT36 — ELT370, produse de Fabrica de elemente de automatizare (FEA) — Bucureşti, construite din tablă de oţel cu grosimea de 0,1 mm;

— diametrul orificiului diafragmei: 10 mm;

— distanţa de la centrul rotiţei 7 la axul 9 al convertorului este de 36 mm;

— adaptorul este de tip ELT-370 A,B care traduce deplasarea unghiulară de 0—8° într-un curent continuu de 2—10 mA, proporţional cu deplasarea;

— ca aparat secundar a fost utilizat un miliampermetru de 2—10 mA, cu scară liniară, gradată 0—100.

În figura 2 se dă fotografia sistemului de măsură, iar în figura 3 — fotografia

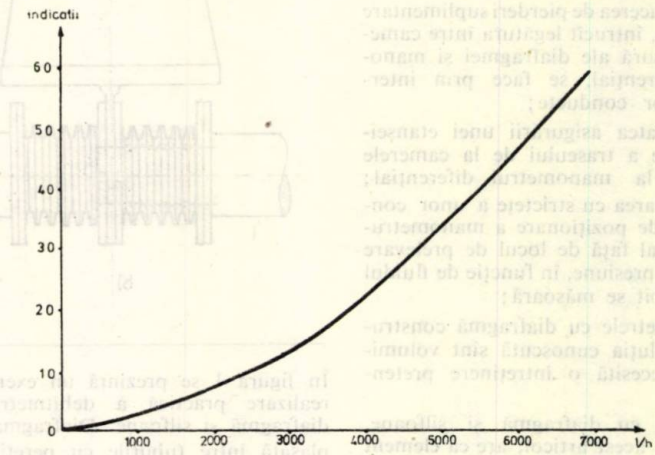


Fig. 4.

în detaliu a traductorului primar cu dispozitivul de cuplare la adaptor.

Debitmetrul cu caracteristicile constructive date a fost experimentat pe stand, obţinîndu-se caracteristica statică din figura *4*.

Debitmetrul descris are următoarele avantaje:

— elimină manometrul diferenţial necesar tuturor celorlalte tipuri de debitmetre cu diafragmă:

— îndepărtarea sistemului de măsurare cu manometrul diferenţial conectat prin conducte de legătură la camerele de prelevare a presiunii elimină problemele dificile de montare, etanşare şi întreţinere a acestui ansamblu;

— este de construcţie simplă, compactă, robustă şi nu solicită o întreţinere pretenţioasă;

— poate fi utilizat fără dificultate fie ca aparat local, fie cu transmitere la distanţă, fie ca traductor de reacţie într-o buclă de reglare, ataşîndu-i-se un convertor adecvat, de producţie românească curentă.

Toate experimentările efectuate au arătat că aparatul este viabil, corect conceput, rezultatele măsurătorilor fiind exacte şi reproductibile.

Bibliografie

1. * * * Association de physiciens, ingénieurs — conseils, Dispositif indicateur de circulation de fluide. Brevet d'invention nr. 1297829, Bulletin official de la Propriété industrielle, nr. **27**, Paris, 1962.
2. * * * Catalog general, Aparatură electronică analogică, F.E.A., Bucureşti, 1980.

Intrat în redacţie: 1. X. 1981

COSTICĂ UNGUREANU
VICTOR MERCEA
VIOREL COSMA

Separarea izotopilor prin excitare selectivă cu laser

Separarea izotopilor prin intermediul acțiunii colective a radiației laser reprezintă o asociere a separării fotochimice clasice a izotopilor cu utilizarea surselor de radiație laser. Succesele obținute în realizarea laserilor de putere mare și în controlul frecvențelor emise au permis dezvoltarea rapidă a fotochimiei selective bazate pe procese „catalizate selectiv" cu radiația laser și, în primul rînd, a separării izotopilor [1].

Cele trei calități majore ale radiației laser — monocromaticitatea, direcționalitatea și puterea mare — sînt foarte utile în fizica separărilor izotopice.

Separarea izotopilor cu ajutorul radiației laser diferă fundamental de alte metode fizice sau chimice, deoarece se bazează pe deosebirile dintre nivelele energetice ale atomilor sau moleculelor, aparținînd diferitelor specii izotopice. Diferențele dintre proprietățile nucleare ale izotopilor (în primul rînd diferențele de masă) deplasează nivelele energetice moleculare corespunzătoare stărilor vibraționale și rotaționale, astfel încît moleculele aparținînd unei specii izotopice au frecvențe de absorbție (și emisie) diferite de frecvențele celorlalte specii. În mod asemănător, și în cazul atomului există diferențe în scara energiilor între nivelele ce aparțin izotopilor aceluiași element.

Deosebirile dintre frecvențele de absorbție permit excitarea, disocierea sau ionizarea selectivă a unei specii izotopice sub acțiunea luminii monocromatice de frecvență potrivită, și în continuare, printr-o metodă fizică sau chimică, se obține separarea propriu-zisă. Proprietățile spectrale ale substanței în cauză și ale sursei de lumină, inclusiv caracteristicile metodei finale de separare, determină valoarea factorului de separare.

Separarea izotopilor prin excitare selectivă cu laseri prezintă un avantaj esențial asupra metodelor cinetico-statistice (difuziune, distilare, reacții de schimb izotopic, termodifuziune etc.), prin aceea că, în principiu, procesul activ de separare are loc numai asupra speciei izotopice interesate, nu asupra întregii mase de materie primă din care se extrage izotopul. Teoretic rezultă că se pot obține factori de separare infinit de mari. Consecința evidentă o constituie eficiența mult sporită a separării, cu un consum mai redus de energie pe unitatea de masă de izotop separată.

O comparație între trăsăturile metodelor tradiționale de separare și ale metodelor cu laser se prezintă în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPARAȚIE ÎNTRE CARACTERISTICILE METODELOR TRADIȚIONALE DE SEPARARE ȘI A CELOR CU EXCITARE LASER

Caracteristici	Metode convenționale	Metode cu laser
a. Selectivitatea față de izotopul dorit	mică sau foarte mică (excepție calutronul)	mare — fără limită principială — dar foarte dependentă de metodă
b. Factor de separare	mic sau foarte mic (excepție calutronul)	mare — fără limită principială dar dependent de metodă
c. Numărul etajelor de separare consecutive	mare	mic
d. Cantitatea de material care trebuie vehiculată	mare — determinată de numărul etajelor cu concentrație mică.	mică — se vehiculează cantități proporționale cu concentrația izotopului dorit
e. Operare intermitentă	nu	probabilă

În practică, aceste calități teoretice nu pot fi realizate decît în parte, din cauza unor fenomene auxiliare, care le scad eficacitatea. Separarea laser nu este niciodată infinită și se consumă mai multă energie decît ar cere strict procesul de excitare fotonică. Totuși, se scontează că pe această cale s-ar putea obține separări cu 1—2 ordine de mărime mai economice decît cele convenționale, chiar dacă nu în toate cazurile separările laser pot conduce, din motive tehnologice, la procedee aplicabile la scară industrială [3—6].

Consumul de energie pe atom separat — în cazul metodelor tradiționale este următorul:

1) separarea electromagnetică ..... 10^6-10^7 eV
2) difuziunea gazoasă (pt. ^{235}U) ..... 3.10^6 eV
3) centrifugarea gazoasă (pt. ^{235}U) ..... $4{,}5\cdot10^5$ eV
4) distilarea (pt. $^{10}B - ^{11}B$) ..... 10^3 eV
5) schimbul chimic (pt. $^{10}B - ^{11}B$) ..... 10^2 eV

iar pentru metodele de separare cu laser este:

1) disocierea infraroșie (laser cu randament energetic de 10%) ..... 10^2 eV
2) ionizarea sau disocierea cu radiație vizibilă sau ultravioletă (laser cu randament energetic de circa 1%) ..... 10^3 eV

Limita termodinamică ..... 10^{-2}—10^{-1} eV

Fiz. COSTICĂ UNGUREANU, prof. VICTOR MERCEA și ing. VIOREL COSMA, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară — Cluj-Napoca.

Tabelul 2

REZULTATELE CELE MAI REPREZENTATIVE OBȚINUTE ÎN SEPARAREA IZOTOPILOR PRIN EXCITARE MOLECULARĂ SELECTIVĂ CU LASER LA SCARĂ DE LABORATOR

Izotopul îmbogățit	Molecula	Tranziția utilizată, cm^{-1}	Deplasarea izotopică, cm^{-1}	Laserul utilizat	Densitatea de putere, GW/cm^2	Nr. de impulsuri (10^3)	Factorul de îmbogățire (α)*	Autorii și referința
D (H)	H_2CO	938	136	CO_2TEA	20	0,3	40	Karen, G. și colab. Appl. Phys. Lett **29**, 40 (1976)
D (H)	H_2CO	32 900	2—3	Neon ionizant	—	—	180	Marling, J. J. Chem. Phys. **66**, 4200 (1977)
D (H)	CF_3H	975	177	CO_2TEA	0,03	0,01—0,1	5000—20 000	Marling, J. Herman, L. P. J. Chem. Phys. **72**, 5603 (1980) Tuccio S. A. și Hartford A. J. Chem. Phys. Lett. **65**, 234 (1979)
$^6Li(^7Li)$	Li_2	21 300	—	Ar^+	2W în undă continuă	—	35	Rothe E. W. și colab. Chem. Phys. Lett. **53**, 74 (1978)
$^{13}C(^{12}C)$	CF_3I	1 042	12	CO_2TEA	0,006	2	600	Bittenson, S. Hauston, P. I. J. Chem. Phys. **67**, 4819 (1977)
$^{13}C(^{12}C)$	CF_3I	1 042	—	CO_2TEA	—	—	$\leqslant 400$	ITIM Cluj-Napoca, 1980
$^{34}S(^{32}S)$	SF_6	943	17,4	CO_2TEA	—	2,5	20	ITIM Cluj-Napoca, 1978
$^{34}S(^{32}S)$	SF_6	943	17,4	CO_2TEA	—	2	$\leqslant 2800$	Ambartumian, R. V. și colab. JETP **21**, 375 (1975)
$^{192}Os(^{188}Os)$	OsO_4	961	1,3	CO_2TEA	0,07	10	1,6	Ambartumian, R. V. și colab. JETF, 1975
$^{92}Mo(^{100}Mo)$	MoF_6	1 086	1	CO_2TEA	—	—	3	Kalder, A. 1978
$^{235}U(^{238}U)$	UF_6	943	0,65	CO_2	undă continuă	—	1,1	Erkens, J. W. Appl. Phys. **10**, 1976 p. 11
$^{235}U(^{238}U)$	$U(OCH_3)_6$	943	0,6	CO_2TEA	La o singură trecere prin cuva de reacție	—	1,023	Miller, S. S. și colab. J. Am. Chem. Soc. **101**, 1979. p. 1036

* α este definit ca fracțiunea dintre raportul concentrațiilor a doi izotopi analizați X_1/X_2 după procesul de separare prin excitare selectivă și raportul concentrațiilor acelorași izotopi X_1/X_2 înainte de iradiere cu laser $\alpha = (x_1'/x_2')/(x_1/x_2)$. Izotopul din paranteză este cel de referință.

Tabelul 3

REZULTATELE CELE MAI REPREZENTATIVE OBȚINUTE ÎN SEPARAREA IZOTOPILOR PRIN EXCITARE ATOMICĂ SELECTIVĂ CU LASER

Izotopii studiați	Tranzițiile utilizate, nm	Deplasarea izotopică, cm^{-1}	Laserii utilizați	Factorul de îmbogățire, α	Autorii și referința
$^{142}Nd—^{150}Nd$	570—610	0,27—0,47	cu colorant acordabil	43—96	Karlov, N. V. și colab. Appl. Optics **17**, 836(1978)
$^{144-154}Sm$	570—610	0,4—0,7	cu colorant acordabil	51—86	Karlov, N. V. și colab. Appl. Optics **17**, 836(1978).
$^{155-160}Gd$	570—610	0,36—0,46	cu colorant acordabil	11—143	Karlov, N. V. și colab. Appl. Optics **17**, 836(1978).
$^{158-164}Dy$	570—610	0,33	cu colorant acordabil	17—726	Karlov, N. V. și colab. Appl. Optics **17**, 836(1978).
$^{162-170}Er$	570—610	0,31	cu colorant acordabil	63—100	Karlov, N. V. și colab. Appl. Optics **17**, 836(1978).
$^{235}U(^{238}U)$	591,5 și 303,0	0,2	cu colorant acordabil și lampă cu Hg—Xe	$\leqslant 200$	Tuccio, S. A. și colab. (1974).
$^{235}U(^{238}U)$	378,1 și 350,7	—	{ Xe ionizat { Kr ionizat	4—50	Tuccio, S. A. și colab. (1975).
$^{235}U(^{238}U)$	418,0; 400 și 10 000	0,1	2 laseri cu colorant și cu laser cu CO_2	$\leqslant 200$	Nebenzahl, Leon și colab. (1973)

Criteriul de bază în compararea metodei prezentate cu cele tradiționale îl constituie costul izotopului produs, principalele componente ale costului fiind:

— amortizarea investițiilor (inclusiv a cercetărilor);
— prețul energiei consumate;
— prețul materiilor prime etc.

Perspectiva reducerii consumului specific de energie, precum și o serie de alte considerente fac ca cercetările vizînd separarea izotopilor prin excitare selectivă cu laser să mobilizeze forțe importante de cercetare în multe țări. O atenție deosebită se acordă izotopilor care sînt utilizați în energetica nucleară (deuteriu,

uraniu-235 etc). Rezultatele cele mai reprezentative obținute pînă în prezent în cercetarea procesului elementar de separare prin excitare selectivă cu laser sînt redate în tabelele 2 și 3.

Separarea izotopică prin excitare moleculară

Molecula prin absorbția energiei luminoase în unități discrete poate trece din starea fundamentală într-o stare energetică superioară. După absorbția unui foton cu energia potrivită $\hbar\omega_1$, ea ajunge într-o stare excitată „1" (fig. 1), ($\hbar$ este constanta lui Planck, iar ω_1 — frecvența, cm^{-1}). Molecula aflată în starea energetică excitată își poate pierde energia, ajungînd din nou în starea fundamentală, prin fluorescență, prin transfer rezonant către alte molecule, prin disipare în energie termică etc.

În cazul în care influența proceselor secundare menționate este neglijabilă, durata de viață a stării excitate este destul de mare și dă posibilitatea moleculei în cauză să participe la o reacție chimică sau să ajungă în starea de disociere (sau ionizare) prin excitarea ei în continuare. În ultimul caz, excitarea se realizează prin absorbție multifotonică în infraroșu sau prin absorbția unui al doilea foton (excitare în două trepte).

Selectivitatea izotopică a procesului de excitare cu laser se poate obține în modul următor: se presupune că un gaz molecular este format din mai multe specii izotopice A_1, A_2, A_3 (fig. 1). Datorită faptului că există o deplasare izotopică între nivelele energetice corespunzătoare speciilor izotopice A_1, A_2, A_3 etc. prin monocromatizarea corespunzătoare a radiației laser incidente, se poate realiza ca numai moleculele speciei izotopice A_1 să absoarbă fotonii cu frecvența aleasă $\hbar\omega_1$, moleculele celorlalte specii izotopice rămînînd pasive în limita condițiilor experimentale.

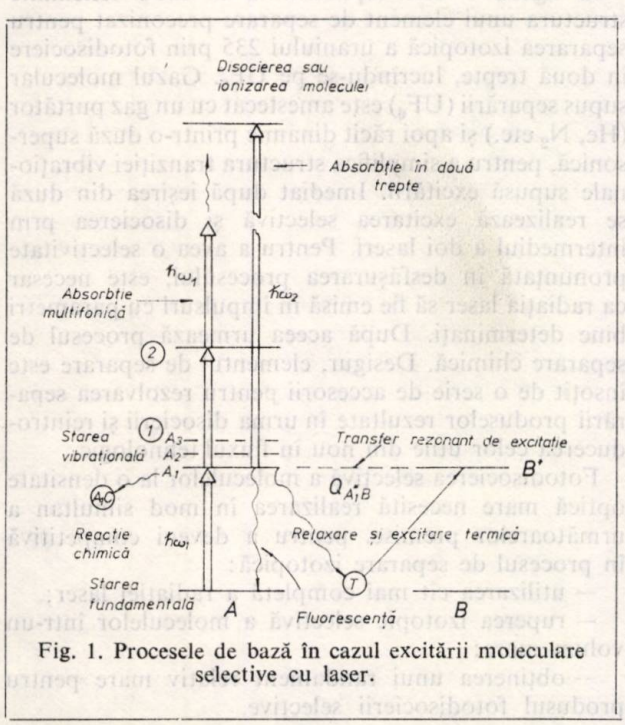


Fig. 1. Procesele de bază în cazul excitării moleculare selective cu laser.

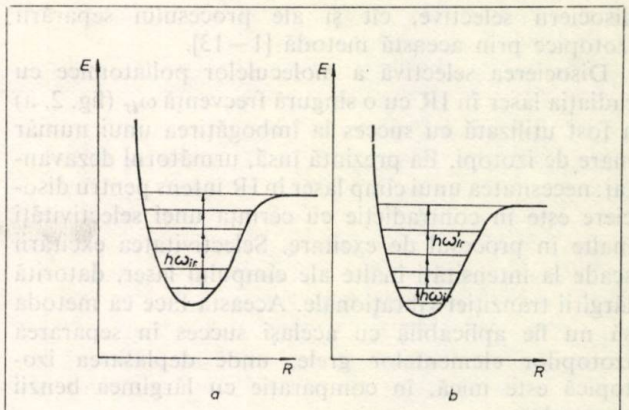


Fig. 2:
a. Excitarea multifotonică cu radiație laser IR de frecvență ω_{ir}.
b. Excitarea multifotonică cu două radiații laser IR de frecvențe apropiate ω_{ir} și ω'_{ir}.

Astfel se poate forța ca numai moleculele unei singure specii izotopice să fie excitate.

Excitarea selectivă pe nivelul „1" constituie prima treaptă în procesul de separare. Captarea și/sau separarea se pot face pe mai multe căi:

— prin reacție chimică între moleculele excitate și un partener de reacție potrivit (fig. 1 și 4);

— prin disocierea spontană sau provocată a moleculelor excitate, urmată de o separare fizică sau chimică a produselor de disociere;

— prin ionizarea moleculelor excitate și colectarea ionilor etc.

Densitatea de energie înaltă caracteristică radiației laser, echivalentă cu un flux mare de fotoni, permite obținerea unor populări mari în starea excitată „1" pentru specia izotopică dorită.

Pînă în prezent cele mai expresive rezultate s-au obținut prin fotodisocierea (respectiv fotopredisocierea) multifotonică în infraroșu (IR) și prin fotodisocierea (sau fotopredisocierea) în două trepte. Au fost efectuate și încercări de separare prin fotoionizare, dar rezultatele obținute sînt cu mult inferioare. Într-o situație asemănătoare se găsesc și rezultatele obținute prin reacții chimice cu molecule excitate selectiv cu laser.

Procesul disocierii multifotonice a moleculelor utilizează numai radiația intensă a laserilor din IR pentru excitarea succesivă a nivelelor vibraționale din starea electronică fundamentală pînă la limita disocierii (fig. 2). Abordarea acestei metode a fost precedată de studii intense asupra interacțiunii radiației IR în impulsuri puternice cu gaze moleculare [1—3].

Esența fenomenului constă în faptul că se realizează o astfel de acordare între frecvența radiației laser IR „ω_{ir}" și una din tranzițiile vibraționale fundamentale ale moleculei studiate, care să permită excitarea multifotonică pînă la limita disocierii (fig. 2.a).

În ultima vreme cercetătorii au obținut informații bogate despre posibilitatea separării izotopilor prin disociere multifotonică cu radiație în IR. Printre moleculele studiate se pot cita BCl_3, SF_6, CF_3H, $C_2F_2Cl_2$, CF_3I, H_2CO, OsO_4, MoF_6, UF_6, $U(OCH_3)_6$ etc. (tabelul 2). Aceste studii au dat posibilitatea înțelegerii naturii și caracteristicilor de bază atît ale fenomenului

disocierii selective, cît şi ale procesului separării izotopice prin această metodă [1—13].

Disocierea selectivă a moleculelor poliatomice cu radiaţia laser în IR cu o singură frecvenţă ω_{ir} (fig. 2. a) a fost utilizată cu succes la îmbogăţirea unui număr mare de izotopi. Ea prezintă însă, următorul dezavantaj: necesitatea unui cîmp laser în IR intens pentru disociere este în contradicţie cu cerinţa unei selectivităţi înalte în procesul de excitare. Selectivitatea excitării scade la intensităţi înalte ale cîmpului laser, datorită lărgirii tranziţiei vibraţionale. Aceasta face ca metoda să nu fie aplicabilă cu acelaşi succes în separarea izotopilor elementelor grele, unde deplasarea izotopică este mică, în comparaţie cu lărgimea benzii spectrale.

Pentru diminuarea acestui dezavantaj se foloseşte disocierea cu două radiaţii laser în IR de frecvenţe diferite, dar apropiate (fig. 2, b). În acest caz, prima radiaţie laser, de intensitate mică la frecvenţa ω_{ir} rezonantă cu tranziţia $v = 0 \rightarrow v = 1$, realizează excitarea selectivă a moleculelor. Cea de-a doua radiaţie în IR cu frecvenţa ω'_{ir}, care este mult mai intensă, disociază moleculele excitate. Disocierea prin două radiaţii laser infraroşii cu frecvenţe apropiate face posibilă într-o bună măsură şi compensarea anarmonicităţii din spectrul de vibraţie, cu păstrarea selectivităţii necesare procesului de fotodisociere.

În figura 3 este reprezentat un model de instalaţie experimentală utilizată în studiul procesului de disociere prin excitare multifotonică în IR a hexafluorurii de uraniu (UF_6). [9, 10]. Componentele principale ale instalaţiei sînt următoarele:

— laserii pentru excitare cu unitatea de comandă sincronizată;

— cuva de reacţie împreună cu elementele necesare analizei parametrilor proceselor de excitare şi disociere;

— sistemul optic de iluminare a reactorului;

— instalaţia pentru pregătirea şi introducerea probei în cuva de reacţie.

Procesul de fotodisociere în două trepte are loc sub acţiunea a doi fotoni cu frecvenţe diferite ω_1 şi ω_2 (fig. 4). Fotonul $\hbar\omega_1$ excită o anumită stare vibraţională, din starea electronică fundamentală a moleculei sau din altă stare electronică superioară (fig. 4, b şi c), ce aparţine unei specii izotopice, iar fotonul $\hbar\omega_2$,

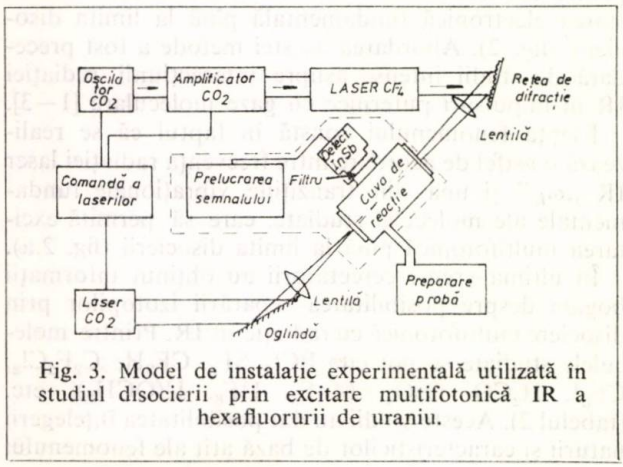


Fig. 3. Model de instalaţie experimentală utilizată în studiul disocierii prin excitare multifotonică IR a hexafluorurii de uraniu.

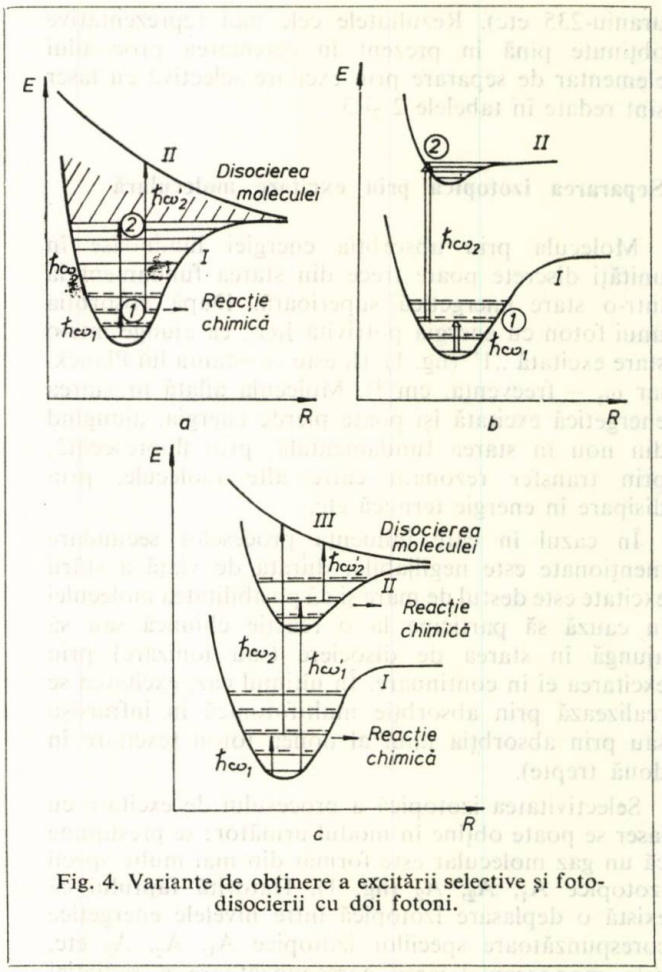


Fig. 4. Variante de obţinere a excitării selective şi fotodisocierii cu doi fotoni.

care de obicei se află în domeniul ultraviolet, produce disocierea moleculelor excitate. Diferitele posibilităţi de obţinere a fotodisocierii selective în două trepte sînt arătate în figura 4.

În figura 5 este reprezentată în mod schematic structura unui element de separare preconizat pentru separarea izotopică a uraniului 235 prin fotodisociere în două trepte, lucrîndu-se pe UF_6. Gazul molecular supus separării (UF_6) este amestecat cu un gaz purtător (He, N_2 etc.) şi apoi răcit dinamic printr-o duză supersonică, pentru a simplifica structura tranziţiei vibraţionale supusă excitării. Imediat după ieşirea din duză se realizează excitarea selectivă şi disocierea prin intermediul a doi laseri. Pentru a avea o selectivitate pronunţată în desfăşurarea procesului, este necesar ca radiaţia laser să fie emisă în impulsuri cu parametri bine determinaţi. După aceea urmează procesul de separare chimică. Desigur, elementul de separare este însoţit de o serie de accesorii pentru rezolvarea separării produselor rezultate în urma disocierii şi reintroducerea celor utile din nou în fluxul tehnologic.

Fotodisocierea selectivă a moleculelor la o densitate optică mare necesită realizarea în mod simultan a următoarelor premise, pentru a deveni competitivă în procesul de separare izotopică:

— utilizarea cît mai completă a radiaţiei laser;

— ruperea izotopic selectivă a moleculelor într-un volum mare;

— obţinerea unui randament relativ mare pentru produsul fotodisocierii selective.

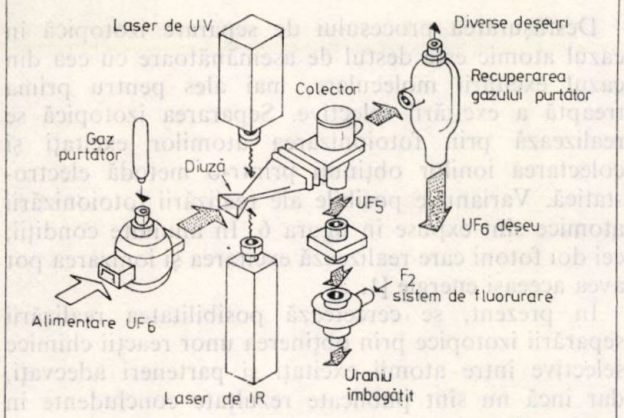


Fig. 5. Structura principală a unui element de separare izotopică prin excitare moleculară în cazul elementelor grele (UF_6).

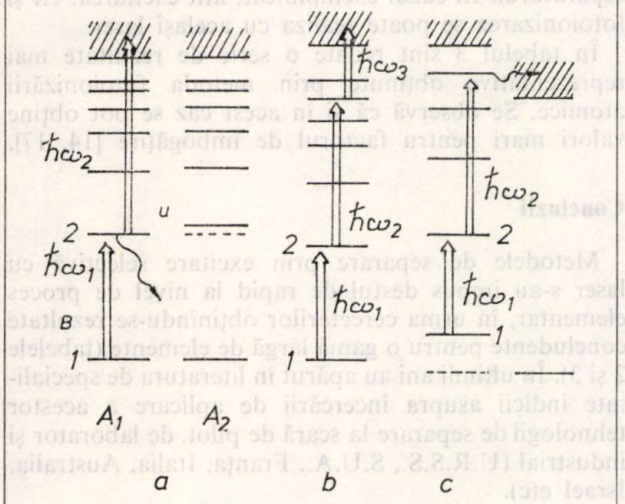


Fig. 6. Diferite variante de realizare a fotoionizării atomice.

După cum se observă din cele expuse, procesul de separare este influenţat de o serie de factori care acţionează din momentul excitării moleculare şi pînă la actul final al separării chimice, printre care se menţionează:

— natura moleculei cercetate şi a stării energetice în care a fost adusă molecula prin excitare;

— compoziţia, temperatura, presiunea şi regimul de curgere a gazului;

— natura radiaţiei laser utilizată în excitarea selectivă;

— caracteristicile cuvei de reacţie etc.

Potrivit scopului propus, ansamblul acestor factori trebuie să fie optimizat în aşa fel, încît o parte cît mai mare din totalul moleculelor excitate să fie captată şi/sau separată de substanţa rămasă neexcitată. În acelaşi timp, condiţiile alese trebuie să asigure reducerea la minimum a captărilor nedorite, iar fracţiunea separată să conţină cît mai puţine molecule din cele neexcitate direct.

Tabelul 4

COMPARAŢIE ÎNTRE DIFERITELE METODE DE FOTOEXCITARE SELECTIVĂ MOLECULARĂ

Metoda	Avantajul	Dezavantajul
A. Excitarea într-o treaptă a		
a) stării electronice	1. Energia de excitare fiind înaltă, efectele termice au un rol mic.	1. Selectivitate slabă pentru molecule poliatomice
b) stării vibraţionale	1. Selectivitatea înaltă.	1. Energia de excitare fiind mică există pierdere în selectivitate datorită încălzirii termice.
B. Excitarea în două trepte a unei stări electronice printr-o stare intermediară;		
a) stare vibraţională	1. Energia de excitare fiind înaltă, există un rol mic al efectelor termice.	
	2. Selectivitatea înaltă	
b) stare electronică	1. Energia de excitare înaltă.	1. Selectivitate slabă pentru moleculele poliatomice
	2. Rolul mic jucat de efectele termice.	
	3. Universalitate în excitarea stărilor cu energie înaltă.	
C. Excitarea multifotonică a nivelelor vibraţionale înalte	1. Energie de excitare înaltă.	1. Neaplicabilă pentru molecule simple
	2. Selectivitate înaltă.	
	3. Rolul mic jucat de efectele termice.	

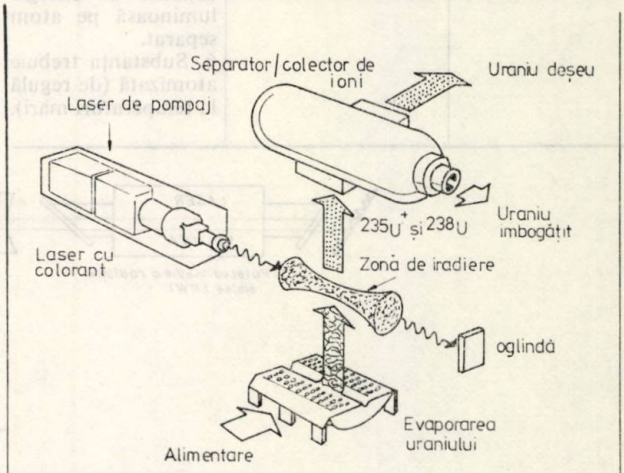


Fig. 7. Structura principală a unui element de separare izotopică prin excitare atomică (exemplificare pe uraniu.)

Tabelul 5

COMPARAȚIE ÎNTRE DIFERITE PROCESE FOTOCHIMICE DE SEPARARE

Procesul	Avantajul	Dezavantajul
A. Reacții chimice cu molecule excitate	1. Universală 2. Cel mai mic consum de energie luminoasă pe atom separat	1. Dificultatea alegerii acceptorului specific 2. Pierderea selectivității prin procese fotochimice secundare. 3. Pierderea excitării prin relaxare 4. Pierderea selectivității prin transfer de excitație
B. Fotodisocierea (fotopredisocierea)	1. Universală (cu excepția fotopredisocierii) 2. Pierderi slabe de excitare datorită relaxării. 3. Pierderi mici în selectivitate datorită transferului de excitare. 4. În unele variante nu este nevoie de acceptor.	1. Necesitatea excitării în două sau mai multe trepte (excepție fotopredisocierea) 2. Necesitatea alegerii unui acceptor care să stabilizeze radicalul dorit. 3. Pierderea selectivității în procese fotochimice secundare.
C. Fotoionizarea atomică	1. Universală 2. Pierderi mici de excitare datorită relaxării 3. Pierderi slabe în selectivitate datorită transferului de sarcină 4. Operații chimice relativ simple.	1. Necesitatea excitării în două sau mai multe trepte 2. Pierderea selectivității în procese fotochimice secundare. 3. Necesitatea efectuării procesului la densități mici de particule. 4. Necesitatea unei metode fizice de separare a ionului. 5. Cel mai mare consum de energie luminoasă pe atom separat. 6. Substanța trebuie atomizată (de regulă la temperaturi mari).

Separarea prin excitare atomică

Desfășurarea procesului de separare izotopică în cazul atomic este destul de asemănătoare cu cea din cazul excitării moleculare, mai ales pentru prima treaptă a excitării selective. Separarea izotopică se realizează prin fotoionizarea atomilor excitați și colectarea ionilor obținuți printr-o metodă electrostatică. Variantele posibile ale realizării fotoionizării atomice sînt expuse în figura 6. În anumite condiții, cei doi fotoni care realizează excitarea și ionizarea pot avea aceeași energie [1, 2].

În prezent, se cercetează posibilitatea realizării separării izotopice prin obținerea unor reacții chimice selective între atomii excitați și parteneri adecvați, dar încă nu sînt publicate rezultate concludente în această direcție.

Figura 7 reprezintă schematic structura unui element de separare în cazul fotoionizării atomice, cu exemplificare pe uraniul atomic. El cuprinde sursa de vapori de uraniu atomic, reactorul, laserul excitator și separatorul. În cazul exemplificat, atît excitarea, cît și fotoionizarea se poate realiza cu același laser.

În tabelul 3 sînt redate o serie de rezultate mai reprezentative obținute prin metoda fotoionizării atomice. Se observă că și în acest caz se pot obține valori mari pentru factorul de îmbogățire [14, 17].

Concluzii

Metodele de separare prin excitare selectivă cu laser s-au impus destul de rapid la nivel de proces elementar, în urma cercetărilor obținîndu-se rezultate concludente pentru o gamă largă de elemente (tabelele 2 și 3). În ultimii ani au apărut în literatura de specialitate indicii asupra încercării de aplicare a acestor tehnologii de separare la scară de pilot, de laborator și industrial (U.R.S.S., S.U.A., Franța, Italia, Australia, Israel etc).

Dintre rezultatele publicate în literatura de specialitate merită a fi menționate în mod deosebit cele

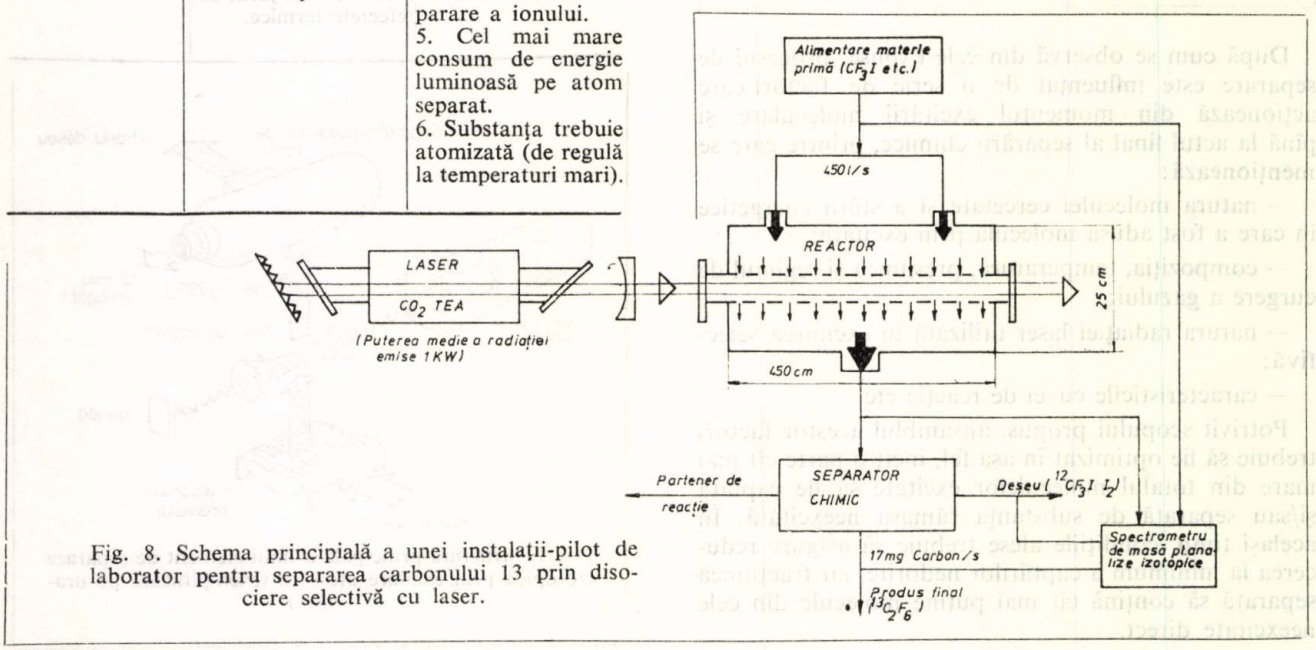


Fig. 8. Schema principială a unei instalații-pilot de laborator pentru separarea carbonului 13 prin disociere selectivă cu laser.

obținute în cazurile izotopilor hidrogenului (H/D) [7, 8], sulfului ($^{32}S/^{34}S$) [3—6] și carbonului ($^{12}C/^{13}C$) [3], pentru care s-a utilizat metoda separării prin disociere selectivă multifotonică în infraroșu cu laserul CO_2—TEA.

Letokhov și colaboratorii [3] au realizat o instalație-pilot de laborator pentru separarea carbonului 13, a cărei schemă principială se redă în figura 8. După declarația autorului, se așteaptă ca producția obținută să ajungă la circa 60 g carbon/h, cu o concentrație foarte înaltă în carbon-13. Reușita unor asemenea experiențe va dovedi superioritatea tehnologiilor de separare cu laser la izotopii elementelor ușoare și medii.

În ultimii ani s-au dezvoltat într-o proporție destul de mare și cercetările dedicate elaborării unor tehnologii de separare prin excitare selectivă moleculară cu laser pentru uraniu-235 [9—13], dar rezultatele nu sînt atît de evidente ca în cazurile menționate.

Din dezvoltarea cercetărilor și a rezultatelor obținute pînă în prezent pe plan mondial rezultă că separarea izotopică prin excitare moleculară selectivă cu laser are cele mai mari șanse de reușită. Totuși, în prezent nu se poate hotărî cu toată certitudinea dacă numai una sau ambele căi — moleculară și atomică — prezintă condițiile optime de aplicare la scară industrială.

O comparare a avantajelor și dezavantajelor specifice diferitelor metode de fotoexcitare selectivă moleculară se obține din datele expuse în tabelul 4. În tabelul 5 se face o comparație între trăsăturile specifice proceselor fotochimice de separare care sînt cele mai cercetate în prezent:

— reacțiile chimice cu molecule excitate;
— fotodisocierea (fotopredisocierea) moleculară;
— fotoionizarea atomică.

Procedeele de separare cu laser se vor justifica numai în condițiile în care, din punct de vedere economic și tehnic, sînt competitive cu procedeele folosite astăzi la scară industrială.

Calculele de eficiență economică efectuate în faza de început a cercetărilor de laborator nu țin cont de influența tuturor parametrilor experimentali ai procesului de separare și reprezintă cazuri optime. Totuși, din calculele efectuate pînă în prezent, rezultă că separarea izotopilor prin fotochimie selectivă cu laseri pare să fie mai eficientă din punct de vedere energetic cu un ordin de mărime față de metodele tradiționale.

Condițiile economice și tehnice în cadrul cărora trebuie găsită soluția industrială a noilor procedee de separare sînt următoarele:

— obținerea unui factor de separare superior proceselor clasice;
— reducerea consumului de energie pe unitatea de produs față de procedeele actuale;
— posibilitatea de a prelucra cantități industriale de material de la un nivel de tone/an în sus.

În țara noastră există preocupări în această direcție tematică de cercetare în Institutul de tehnologie izotopică și moleculară din Cluj-Napoca și în Institutul de fizică și tehnologia aparatelor cu radiații din București. În primul institut s-au obținut o serie de rezultate promițătoare în cercetarea procesului elementar de separare [18—21]. Astfel s-a reușit ca prin fotodisociere multifotonică să se îmbogățească sulful-34 în molecula SF_6 de la 4,2% pînă la 47% (factor de îmbogățire $\alpha = 20$). De asemenea, lucrîndu-se pe molecula CF_3I, prin disocierea selectivă a speciei izotopice $^{12}CF_3I$, s-a reușit să se îmbogățească CF_3I în carbon 13 de la 1,2% pînă la circa 80% ($\alpha \leqslant 400$) (tabelul 2). Se observă că în cazul separărilor cu laser se pot obține factori de îmbogățire, respectiv și de separare, incomparabil mai mari decît cei ale metodelor tradiționale, pentru care valorile sînt cu puțin peste unitate, pentru imensa majoritate a cazurilor.

În prezent nu există date suficiente care să facă posibilă o estimare precisă a caracteristicilor economice ale metodelor de separare cu laser și să se poată realiza o comparare a lor cu cele tradiționale. Rezultatele care vor fi obținute în etapa următoare a cercetării, în special la scară de pilot, vor clarifica situația în acest domeniu.

Bibliografie

1. BRADLEY MOORE, C. Ed. Chemical and Biochemical Applications of Lasers, 3, Acad, Press, New York, 1977.
2. LETOKHOV, S. V. „Principles of Laser Isotope Separation", in „Frontiers in Laser Spectroscopy". Ed. R. Balian, S. Haroche, S. Liberman, p. 771. North Holland Publ. Comp. Amsterdam, 1977.
3. LETOKHOV, V. S. Phys. Today, **33**, 1980, p. 34.
4. VELIKOV, P. E., LETOKHOV, S.V., MAKAROV, A. A., RIABOV, A. E. Kvant. Elektronika **6**, 1979, p. 317.
5. BARANOV, S. V., VELIKOV, P. E., KAZAKOV, A. S., KALOMÎISKII, R. I., LETOKHOV, V. S., PISMENÎI, D. V., RIABOV, A. E. Kvant. Elektronika **6**, 1979, p. 823.
6. BARANOV, I.V.,VELIKOV, E. P., KALOMÎISKII, R. I., LETOKHOV, S. V., NIZEV, G. V., PISMENÎI, D. V., RIABOV, A. E. Kvant. Elektronika **6**, 1979, p. 1062.
7. MARLING, J. B. și HERMAN, I. P. J. Chem. Phys., **72**, 1980, p.5603
8. TUCCIO, S. A. și HARTFORD, A. J. Chem. Phys. Let., **65**, 1979, p. 234.
9. TIEE, J. și WITTING, C. Optics Comm., **27**, 1978, p. 377.
10. RABINOWITZ, P., STEIN, A. și KALDER, A. Optics Comm., **27**, 1978, p. 381.
11. COY, M. D., HALL, B. R., HORALEY, A. J., KRAMER, M. G., RABINOWITZ, P. și KALDER, A. Science **205**, 1979, p. 390.
12. MILLER, S. S., de FORD, D. D., MARKS, J. T., WEITZ, E. J. Am. Chem. Soc., **101**, 1979, p. 1036.
13. COX, D. M. și MAAS, E. T. J. Chem. Phys. Lett., **71**, 1980, p. 330.
14. JANES, S. G., ITZKAN, I., PIKE, T. CH., LEVY, H. R. și LEVIN, L. Jour. Quant. Electron. Q. E., **12**, 1976, p. 111.
15. BOHM, D. V., MIHAELIS, W., Opt. Comm., **26**, 1978, p. 183.
16. MOCIZUKI, T., MARIKAWA, M. YAMANUKI, G. Appl. Phys., Lett. **32**, 1978, p. 212.
17. KARLOV, N. V., KRYNETSKII, B. B., Appl. Optics, **17**, 1978, p. 856.
18. DEAC, I., COSMA, V. și UNGUREANU, C. Rev. Roum. Phys., **26**, 1981, p. 255.
19. COSMA, V., DEAC, I., MERCEA, V., UNGUREANU, C. Rev. Roum. Phys., **26**, 1981, p. 261.
20. MERCEA, V., UNGUREANU, C., DEAC, I. și COSMA, V. Comunicare susținută la „Sesiunea anuală de comunicări a Institutului central de fizică" București, 1979.
21. MERCEA, V., DEAC. I., COSMA, V., BRATU, I., CRIȘAN, GH., CHIRIAC, D. și MOLDOVAN, Z. Comunicare susținută la „Sesiunea anuală de comunicări a Institutului central de fizică", Clui-Napoca, 1980.

Intrat în redacție: 20. II. 1981

recenzie

DREWS I. Chemie des Wassers. 4., durchgesehene Auflage. **Chimia apei.** Ediția a patra, revăzută. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, 48 pag.

Cartea face parte dintr-o serie intitulată „Bazele chimiei", inițiată de Institutul pentru învățămîntul de specialitate al Republicii Democrate Germane (Institut für Fachschulwesen der Deutschen Demokratischen Republik) din orașul Karl Marx și destinată învățămîntului ingineresc și de specialitate.

În actuala ediție, a patra, ținînd seamă de importanța crescîndă a problemelor privind protecția mediului înconjurător, a fost mărit capitolul în care sînt expuse principalele aspecte privind apele uzate și epurarea lor și s-a urmărit respectarea consecventă a Sistemului internațional de unități — SI.

Revoluția științifică și tehnică care se manifestă în ultimii ani în toate domeniile vieții economico-sociale a impus sarcini mult sporite chimiei aplicative privind apele, în special fiind vizate următoarele aspecte: creșterea consumului de apă de calitate corespunzătoare, prepararea apei pentru utilizări industriale și ca apă potabilă, epurarea apelor uzate și protecția împotriva acțiunii corosive a apei. Nu trebuie să se uite faptul că nimic nu poate înlocui apa și că fără apă viața, procesele biologice, procesele industriale nu se pot desfășura. Primul capitol al lucrării se referă la importanța apei pentru economia națională. Dintre statele industriale, Republica Democrată Germană dispune de cele mai puține resurse de apă, aproximativ 800 m^3 anual pe locuitor, ceea ce, la un necesar de 7,5 mrd. m^3 în anul 1974 și la o rată de creștere anuală a consumului de 4—5%, impune un factor de utilizare a apei aproximativ de o sută de ori mai mare decît cel existent pe plan mondial. Din consumul de apă al Republicii Democrate Germane, 85% revin industriei, iar restul se împarte în mod egal între consumul populației și cel al agriculturii. Dezvoltarea dinamică a producției industriale și a producției agrare este condiționată în Republica Democrată Germană de asigurarea necesarului crescînd de apă de calitate corespunzătoare, și în acest sens sînt arătate măsurile luate de conducerea superioară de partid și de stat din Republica Democrată Germană.

În capitolul al doilea este descris succint conținutul de substanțe străine cuprinse uzual în apele naturale meteorice, freatice, de suprafață, din mări și din oceane. Volumul total al apelor naturale de pe Terra se menține constant la aproximativ $1{,}5 \cdot 10^9$ km^3 prin cunoscutul circuit al apei. Multe dintre apele naturale conțin bioxid de carbon în exces și din această cauză ele atacă oțelul neprotejat împotriva coroziunii, mortarul și betonul.

În capitolul al treilea sînt expuse cunoștințele fundamentale privind determinările analitice chimice și bacteriologice ale apei, fără a fi descrise metodele de executare a acestor analize. Sînt expuse succint determinarea alcalinității apei și determinarea durităților totale, permanente și temporare ale apei, apoi determinarea conținutului total de săruri, de cationi și anioni și a conținutului de substanțe organice, prin consumul de permanganat de potasiu, respectiv prin necesarul biochimic de oxigen pentru 5 zile (BO_5). La finele capitolului este menționată determinarea conținutului de *Bacterium coli* al apelor uzate, mai ales de proveniență menajeră. Textul este ilustrat cu exerciții de calcul, cu întrebări și cu exerciții de rezolvat.

Capitolul al patrulea prezintă concis cerințele calitative pe care trebuie să le satisfacă apa, în funcție de destinație: ca apă potabilă, ca apă pentru producerea aburului industrial, ca apă de răcire și ca apă pentru industriile textilă și a hîrtiei.

Prepararea apei este expusă în al cincilea capitol, și anume prepararea prin filtrare, prin îndepărtarea impurităților coloidale (prin floconare cu sulfat sau clorură de aluminiu sau cu sulfat feros) prin îndepărtarea impurităților dizolvate (prin degazare și prin neutralizarea bioxidului de carbon agresiv, prin îndepărtarea fierului și a manganului, prin dedurizarea apei prin procedeul precipitării sau prin procedeul cu schimbători de ioni de tipul Wofatit, prin desalinare totală). La sfîrșitul capitolului este prezentată sumar dezinfectarea apei potabile prin clorinare, respectiv prin ozonare, fiecare cu avantajele și dezavantajele pe care le implică.

Coroziunea provocată de apă și protecția împortiva acestei coroziuni formează obiectul capitolului al șaselea. Se prezintă succint coroziunea oțelului vizînd conductele pentru alimentările cu apă și protecția împotriva acestui gen de coroziune, apoi acțiunea corosivă a apei asupra mortarului și betonului și măsuri de protecție împotriva unor asemenea acțiuni.

Capitolul al șaptelea se ocupă de problemele fundamentale ale apelor uzate și ale epurării lor. După definirea termenului de apă uzată (reziduală) ca apă ale cărei calități inițial corespunzătoare au fost modificate dăunător în timpul folosirii ei, sînt prezentați sub formă de tabele principalii poluanți industriali și sînt arătate concentrațiile maxime de poluanți admisibile pentru deversarea lor în instalațiile de epurare a apelor, menționîndu-se ca principiu fundamental recuperarea simultană atît a substanțelor reutilizabile, cît și a apei din apele uzate. Sînt expuse succint tehnologiile de epurare a apelor uzate bazate pe procese fizico-mecanice (sedimentarea și flotarea), pe procese chimice (precipitarea fosfaților, a ionilor metalelor grele, a cianurilor și sulfaților, floconarea cu sulfat feros, îndepărtarea poluanților cu ajutorul schimbătorilor de ioni) și pe procese biochimice.

Al optulea capitol conține răspunsuri și soluțiile exercițiilor cuprinse în capitolele precedente.

Capitolul al nouălea este un mic compendiu de chimie a apei. Sub formă de tabele și de text concis sînt rezumate cunoștințele fundamentale despre apele naturale, apele uzate și epurarea lor, cerințele calitative impuse apelor destinate principalelor utilizări industriale și, în final, principalele prevederi ale legislației din Republica Democrată Germană cu privire la gospodărirea apelor. Cartea se încheie cu un scurt index alfabetic conținînd termenii științifici fundamentali folosiți.

Cartea excelează printr-un stil extrem de concis și prin punctarea, metodic selectată și sistematizată în puține pagini, bine realizate grafic, a cunoștințelor fundamentale privind subiectul tratat, putînd servi atît la însușirea acestor cunoștințe, cît și, ca manual de referință, la revederea lor.

M. GHERMAN

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Aspecte și tendințe în industria îngrășămintelor cu azot

Consumul mondial de îngrășăminte cu azot a atins 56,9 mil. t N în anul 1979/80, față de 43,3 mil. t N în anul 1975/76. Creșterea rapidă a consumului mondial de îngrășăminte cu azot se datorește, în principal, sporirii consumului de îngrășăminte în Asia. Astfel, în R.P. Chineză, consumul de îngrășăminte cu azot a crescut de la 4,5 mil. t N în anul 1975/76 la 10,3 mil. t N în anul 1979/80, adică aproape de două ori și jumătate.

Alte zone geografice în care s-au semnalat creșteri ale consumului de îngrășăminte cu azot în perioada menționată au fost Europa și America de Nord, unde consumul a crescut în perioada 1975/76 — 1979/80 cu circa 3,4 mil. t.

Ca urmare a acestor sporuri, consumul mondial de îngrășăminte cu azot a crescut cu un indice mediu anual de 7% între 1975/76 și 1979/80.

Pentru anul 1980/81 consumul mondial de îngrășăminte cu azot a fost de 60,3 mil. t. N, iar pentru anul 1981/82 a fost estimat la 65,1 mil. t. N.

Din producția totală de amoniac pe plan mondial, exprimată în mil. t. azot, consumul pentru îngrășăminte a fost de 60,3 mil. t N în 1979/80, 65,1 mil. t N în 1980/81 și a fost estimat la 69,2 mil. t N în anul 1981/82. Consumul mondial de amoniac în alte scopuri decît pentru fabricarea îngrășămintelor a fost de 9,0 mil. t. N în anul 1979/80, 9,4 mil. t N în 1980/81 și a fost estimat la 9,9 mil. t în 1981/82.

Ținînd seamă de faptul că capacitatea mondială de producție a amoniacului, exprimată în mil. t N, a fost de 95,4 mil. t. în 1979/80, 101,4 mil. t în 1980/81 și, respectiv, a fost estimată la 107, 3 mil. t. N în anul 1981/82, rezultă că îndicele mediu de utilizare a capacităților instalațiilor de amoniac a fost de 73% în anii 1979/80 și 1980/81 și va fi de 74% în anul 1981/82.

Este de remarcat faptul că, în prezent, primul loc în lume în ceea ce privește capacitatea de producție a amoniacului îl ocupă Uniunea Sovietică, cu o capacitate totală instalată de circa 23,2 mil. t. N în anul 1982, urmată de S.U.A., cu 17,7 mil.t N, așa cum rezultă din tabelul 1, în care este indicată dinamica capacităților de producție pe principalele zone geografice în perioada 1978—1982, în mil. t. N.

Tabelul 1

Zona	Anii				
	1978	1979	1980	1981	1982
America de Nord	18,5	17,3	17,6	17,5	17,7
America Centrală și de Sud	3,5	4,0	4,0	4,4	5,3
Europa de vest	14,8	15,6	15,6	14,8	14,7
Țările socialiste din răsăritul Europei din care:	22,8	25,7	29,8	30,8	34,5
Uniunea Sovietică	12,8	15,5	19,5	20,2	23,2
Africa	1,2	1,5	1,8	2,2	2,5
Asia, fără țări socialiste	11,7	13,6	14,0	14,7	15,1
Țările socialiste din Asia	7,1	8,5	9,3	9,5	9,5
Australia	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5

În ultimul an, prețul materiilor prime necesare fabricării amoniacului a crescut în unele țări în așa măsură, încît fabricația acestuia a devenit nerentabilă. Ca urmare a acestei situații, multe instalații pentru producerea amoniacului au fost închise în țările vest-europene și în Japonia, recurgîndu-se la importul de amoniac realizat în țările ce dispun de zăcăminte proprii de gaze naturale și la care costurile de producție sînt mult mai reduse decît cele rezultate la fabricarea amoniacului din fracțiuni petroliere. În unele cazuri, fabricanții de îngrășăminte vest-europeni au recurs și la unele situații de compromis, menținînd în funcțiune instalațiile existente, la un nivel de producție care să acopere necesarul de bioxid de carbon pentru fabricarea ureei, restul de amoniac procurîndu-se din import.

Pe continentul nord-american, în anul 1982, nu se întrevăd puneri în funcțiune de noi capacități de amoniac, cu excepția Mexicului și Trinidadului, în S.U.A. și Canada neprevăzîndu-se nici măcar creșterea indicelui de utilizare a capacităților existente.

Ca urmare a acestei deplasări a producției din zonele de consum în zonele care dispun de materii prime ieftine, s-a dezvoltat, în ultimul timp, comerțul mondial de amoniac anhidru. Importul mondial de amoniac anhidru, exprimat în mil. t. N, a crescut de la 2,4 mil. t în 1972 la 5,72 mil. t. în 1980.

În țările vest-europene, importul de amoniac a crescut de la 1,14 mil. t. N în anul 1975 la peste 3 mil. t. N în anul 1980. În anii următori, importul acestuia va crește în continuare, în prezent jumătate din necesarul propriu de amoniac fiind asigurat din import.

Cel mai mare exportator de amoniac din lume este Uniunea Sovietică, al cărui volum de export a crescut de la circa 200 000 t. în anul 1976 la circa 2 mil. t. în anul 1980, cu tendințe de creștere în anii viitori.

În viitorul apropiat, tendința de deplasare a industriei de amoniac din zonele de consum spre cele unde există materii prime ieftine va deveni și mai intensă, întrucît atît producătorii vest-europeni, cît și cei japonezi nu mai pot produce amoniac din fracțiuni petroliere în condiții economice. Un alt aspect legat de producția amoniacului este cel al creșterii valorii investiției în cazul noilor instalații. Astfel, în S.U.A., o instalație de amoniac care pe la mijlocul anilor '70 costa 25 mil. dolari costă în prezent circa 100 mil. dolari, iar în alte țări costul aceleiași instalații poate depăși chiar 200 mil. dolari.

Toate aceste aspecte au căpătat dimensiuni economice majore în agricultura mondială, efectele economice ale creșterii prețului amoniacului fiind amplu discutate la cea de-a șasea Conferință mondială a îngrășămintelor care a avut loc la New-York la sfîrșitul anului trecut.

Dintr-un studiu efectuat de compania nord-americană TVA și prezentat cu acest prilej a rezultat că în S.U.A. prețul amoniacului anhidru loco fermier va spori de la 225 $/t în anul 1981 la circa 390 $/t în anul 1985, situație în care prețul cerealelor va spori în aceeași perioadă cu cel puțin 50%.

Ca urmare a previziunii creșterii prețului amoniacului, Canada a prevăzut un program de dezvoltare a producției de amoniac din gaze naturale, care va permite creșterea exportului acestuia de la 810 000 t în 1979/80 la 1 440 000 t în 1985 și, respectiv, 1 800 000 t în 1990, întregul export urmînd a fi destinat Statelor Unite.

În ceea ce privește prognoza industriei de amoniac pentru o perspectivă mai îndepărtată, aceasta a devenit în momentul de față extrem de dificilă, principala cauză fiind activitatea intensă de cercetare în domeniul ingineriei genetice. Numai în S.U.A., de exemplu, cel puțin 9 mari companii efectuează ample cercetări pentru realizarea, prin modificări genetice, a unor noi specii de cereale de mare productivitate, care să fixeze singure, sau în simbioză cu unele microorganisme, azotul atmosferic în așa măsură încît să se renunțe integral la consumul de îngrășăminte cu azot și, respectiv, la consumul de gaze naturale. Experții apreciază că pînă la sfîrșitul acestui secol noua specie de cereale va deveni o realitate, care va schimba fundamental actualele aspecte economice ale agriculturii și ale industriei chimice.

Și întrucît ingineria genetică este ramura la care se întrevăd cele mai spectaculoase dinamici de dezvoltare, nu numai pentru asigurarea nevoilor de hrană ale omenirii, ci și pentru asigurarea industriei chimice cu o serie de materii prime și produse intermediare, trebuie menționate și următoarele alte trei direcții de cercetare, în care, în prezent, activitatea se desfășoară într-un ritm tot atît de susținut:

— Introducerea în zăcămintele de țiței considerate în prezent total epuizate a unor bacterii care vor realiza in situ biopolimeri, biodetergenți, solvenți și bioxid de carbon, valorificîndu-se pe această cale, numai în S.U.A., anual circa 200 mil. barili.

— Folosirea deșeurilor vegetale și, respectiv, a celulozei pentru obținerea etanolului prin biosinteză, folosind în acest scop bacterii și drojdii care suportă o concentrație mai ridicată de alcool etilic în mediul de fermentație și temperaturi mai ridicate, în condițiile unui proces de fermentație într-o singură fază. În aceste condiții se apreciază că se va obține un etanol ieftin, care poate fi folosit drept combustibil din materii prime regenerabile.

— Obținerea etilenglicolului și a altor intermediari cu ajutorul enzimelor selective fixate pe suporți, la temperatura și presiunea normală, în condiții foarte eficiente.

(ECN. nr. 1002/1981; Hydroc. Proc. nr. 10/1981; Fert. Intern 148/1981).

M. L.

Unele estimări privind costul instalațiilor din industria petrochimică

Pe baza unui studiu recent publicat, în tabelul 1 se dau pentru 11 instalații costurile și investiția specifică în anul 1974 și previziuni pentru anul 1986.

Tabelul 1

Produsul	capacitate, /an	1974			Prevederi pt. 1986		
		investiții specifice, $/t	cost, $/t	cost produs / investiție specifică	Investiții specifice, $/t	cost, $/t	cost produs / investiție specifică
Acetaldehidă	22 650	44,2	121	2,75	205	563	2,75
Acetona	22 650	22	110		115	577	5,0
Acrilonitril	27 180				1 270	889	0,70
Anilină	18 120	176	225	1,28	604	773	1,28
Acid benzoic	2 675	353	198	0,85	1 566	1331	0,85
Ciclohexan	45 300				83	628	7,6
Formaldehidă	45 300	10	181	18,1	7	117	18,10
Polistiren	18 120	171	256	1,51	850	1276	1,51
Polietilenă	45 300	563	395	0,7	1 212	788	0,65
Policlorură de vinil	22 650	221	276	1,25	1 012	1265	1,25

Trebuie menționat faptul că pentru previziunile din 1986 s-a pornit de la nivelul prețurilor din 1981 de pe piața S.U.A. Dacă s-ar fi folosit în aceste estimări prețurile din 1981 de pe piața vest-europeană, costurile ar fi fost mai mari în medie cu 50%, iar investiția specifică, de asemenea, mai mare. În oricare din ipoteze, însă, se consideră că ele trebuie privite ca orientative. Oricum, se remarcă faptul că în perioada 1974—1986, în timp ce prețurile cresc spectaculos atît la materii prime, cît și la utilajele necesare investiției, raportul dintre costul produsului și investiția specifică se menține relativ constant. Aceasta este singura concluzie ce se poate desprinde din această analiză.

(Hydroc. Proc. 9/1981)

M.L.

• tehnico-științifice

Progrese în tehnologiile de fabricare a îngrășămintelor

În fabricația acidului fosforic prin atacul fosforitelor cu acid sulfuric concepția reactorului are o importanță deosebită, întrucît el trebuie să asigure simultan:

— o amestecare completă a reactanților cu un consum minim de energie;

— o repartiție uniformă a temperaturii de reacție;

— un timp de reacție suficient pentru ca reacția să fie completă.

Deși fabricarea acidului fosforic pe această cale este unul dintre cele mai vechi procedee cunoscute, specialiștii recunosc că pînă în prezent niciunul din reactoarele folosite nu s-a dovedit a fi sensibil superior celorlalte, deși numărul și varietatea reactoarelor folosite în instalațiile industriale este foarte mare.

În primele instalații moderne de acid fosforic s-au utilizat reactoare în serie, fiecare fiind echipat cu dispozitiv propriu de amestecare. Apoi, sistemul a fost abandonat din motive de economie de spațiu și de materiale și înlocuit cu un singur reactor compartimentat sau nu, și echipat cu multiple amestecătoare.

Într-o serie de procedee, răcirea masei de reacție are loc sub vid, situație în care procesul decurge de fapt în două reactoare, și anume: în primul, în care procesul are loc la presiunea atmosferică, iar în al doilea, care funcționează sub vid, au loc evaporarea apei și răcirea masei de reacție.

În general, cel de-al doilea reactor este montat deasupra primului, masa de reacție fiind transvazată din primul reactor în al doilea fie prin pompare, fie sub acțiunea vidului. Costul pompării ocupă o pondere importantă în costul acidului fosforic, așa încît societatea belgiană Prayon a conceput un reactor original care elimină aceste neajunsuri. Acest reactor, de formă paralelipipedică, dispune de patru compartimente și este echipat cu două răcitoare sub vid, montate deasupra. Nivelul masei de reacție în toate cele patru compartimente este același. În primul compartiment se introduc roca fosfatică și șlamul recirculat din compartimentul al doilea.

Masa de reacție este trecută în compartimentul următor prin intermediul evaporatorului sub vid, în care vacuumul se realizează cu ajutorul unui injector. În acest compartiment, în masa de reacție se introduc acid sulfuric, precum și acid fosforic diluat provenit de la spălarea sulfatului de calciu pe filtru. Din acest al doilea compartiment, șlamul este tre-

cut succesiv în următoarele două compartimente și apoi reintroduse în primul. O parte din șlam este supus filtrării. În timpul funcționării instalației se creează o denivelare a șlamului între primul compartiment și următoarele, datorită efectului de vid creat de evaporator. Această diferență este de circa 1m, iar diferența de nivel dintre nivelul șlamului din evaporator și cel din compartimentele 2, 3 și 4 este de circa 4,5 m.

Folosirea îngrășămintelor negranulate pulverulente duce la mari pierderi de substanțe active și la poluarea mediului înconjurător. Totuși, granularea fosfaților naturali, a zgurii bazice și a anumitor tipuri de îngrășăminte fosfatice în amestec cu zgura bazică este o operație costisitoare. De aceea, compania franceză Kaltenbach a pus la punct două noi procedee de granulare care se consideră a fi mai avantajoase decît cele convenționale, și anume:

— acoperirea pulberilor cu un film de ulei folosită la condiționarea zgurii bazice sau a amestecului acestora cu săruri de potasiu;

— o nouă tehnologie de granulare care nu folosește agenți de aglomerare și care poate fi folosită la granularea fosfaților.

Primul procedeu constă în tratarea pulberilor într-un aparat cu tambur rotativ în care se creează, cu ajutorul unor duze fine, o ceață de ulei. Au fost experimentate peste 50 de sortimente diferite de ulei, pentru alegerea unuia care să aibă acordul Ministerului Agriculturii din Franța și un cost minim. Consumul de energie electrică este de 0,1—0,2 kWh/t. produs. Pe baza acestui procedeu sînt în funcțiune peste zece instalații de acoperire cu film de ulei, cu capacități de producție între 10 și 80 t/h, cu care s-au condiționat pînă în prezent peste un milion de tone de săruri de potasiu și de zgură bazică.

Al doilea procedeu de granulare a fosfaților care nu folosește nici un alt agent de aglomerare în afara apei sau a aburului utilizează două granulatoare montate în serie.

Dificultatea principală în granularea unor astfel de pulberi constă în faptul că, în prezența apei, ele se transformă foarte repede în paste. Pentru a preîntîmpina o astfel de situație, procedeul Kaltenbach folosește un pregranulator în care particulele sînt menținute continuu în suspensie. Pregranulatorul este echipat cu dispozitive de amestecare, care macină particulele mari. Din pregranulator particulele sînt introduse într-un tambur rotativ, care este, de fapt, granulatorul propriu-zis. În granulator se injectează mici cantități de abur, care mărește aderența dintre pulberi, fapt care contribuie la formarea granulelor.

Prin acest procedeu s-a granulat roca fosfatică din Gafsa necalcinată, avînd o umiditate de 2%. După granulare, umiditatea produsului a crescut la 3%, dar 98% din particule aveau diametrul între 1,8 și 3,5 mm. Duritatea granulelor a fost de 36 kg/cm². Consumul de utilități pe tona de produs finit au fost următoarele:

apă de proces, kg	80
aburi, kg	25
combustibil, kcal	120 000
energie electrică, kWh	25

Procedeul descris este aplicat industrial în Franța într-o instalație cu o capacitate de producție de 800 t/zi fosfați granulați sau îngrășăminte mixte de tipul PK (0:20:20). Compania mai dispune, însă, și de o instalație-pilot cu o capacitate de granulare de 1—2 t/h, în care se experimentează granularea altor pulberi, ca sulfatul de potasiu, praful de ciment rezultat ca subprodus etc.

Tot pe linia introducerii unor procedee eficiente de granulare a îngrășămintelor, se înscrie și procedeul Norsk Hydro, destinat, însă, îngrășămintelor cu azot. În Scandinavia, unde îngrășămintele cu azot destinate fertilizării pădurilor se distribuie din avion, lipsa unor granule mai mari și mai compacte duce la pierderi de substanță utilă în timpul aplicării acestora. Pentru eliminarea acestui neajuns compania menționată a pus la punct un procedeu de granulare la temperaturi ridicate a unei topituri de azotat de amoniu de 99,5%, cu obținerea de granule de 7—11 mm. Prin același procedeu se pot granula ureea, azotatul de calciu și amoniu, precum și azotatul de calciu.

Topitura de azotat de amoniu sau de uree, după necesitate, este fin pulverizată pe talerul de granulație peste particule solide ale aceluiași material, contribuind astfel la creșterea mărimii acestora. Temperatura optimă pentru aglomerare este cu 5—25°C sub cea de topire a îngrășămîntului respectiv. Raportul de recirculare a granulelor este de 1:1 la uree și de 0,5:1 la azotatul de amoniu și la azotatul de amoniu și de calciu.

Granulele astfel rezultate, la temperatura de lucru, sînt plastice și au o suprafață neregulată. De aceea ele sînt introduse într-un tambur, în care are loc o lustruire a lor. Căldura rezultată în timpul acestei operații este preluată pentru răcirea granulelor, cu ajutorul unui curent de aer, și recuperată. Pulberile antrenate sînt reținute în cicloane și reciclate în granulator. După sortare, granulele de mărime utilă sînt ambalate, cele mai mici sînt reintroduse în granulator, iar cele mai mari sînt măcinate și reciclate.

O linie tehnologică conținînd un singur granulator are o capacitate de producție de 800 t/zi. Instalația descrisă permite, în funcție de necesități, obținerea unor game largi de granule de la sortul de 2—4 mm la sortul de 7—11 mm.

La granularea ureei, aceasta poate fi folosită ca atare sau cu adaos de formaldehidă. În ambele cazuri se obțin granule cu o duritate de 2—3 ori mai mare decît în cazul granulării acestora prin procedeele convenționale. Pentru culturile de orez se pot obține supergranule cu diametre de 11—16 mm.

Costul unei astfel de instalații la limita bateriei este de 5,5 mil. dolari pentru o instalație de granulare de 750 t/zi și, respectiv, 8 mil. dolari pentru o instalație cu o capacitate de producție de 1200 t/zi. Consumul de energie electrică este de 25—30 kWh/t, cel de apă tehnologică 0,01 m³/t, iar cel de apă de răcire de 0,5m³/t. Manopera necesară, ținînd seama de faptul că instalația este integrată, este de 1,5—2 operatori pe schimb.

Pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale granulelor de uree în Uniunea Sovietică s-a studiat influența conținutului cu amoniac și de umiditate al ureei topite, înainte de a fi supusă granulării. Din cercetările efectuate a rezultat că existența umidității în ureea topită duce la formarea de hidrați, care slăbesc legăturile dintre moleculele de uree în rețeaua cristalină, micșorînd astfel, rezistența mecanică a acestora. Amoniacul existent în ureea topită se evaporă în timpul procesului de cristalizare, răcind picăturile formate și provocînd fisuri în granule. Adaosul de acid sulfuric sau fosforic sau de săruri ale acestora în timpul concentrării ureei duce la o creștere a rezistenței granulelor, ca urmare a reducerii conținutului de amoniac liber. Creșterea rezistenței granulelor ca urmare a adaosului de acizi minerali, pentru eliminarea totală a amoniacului liber, poate ajunge la 20—40%.

Din cercetările efectuate a rezultat, de asemenea, că dacă granularea ureei are loc în petrol lampant cu sau fără adaos de acizi minerali, creșterea rezistenței mecanice a granulelor este, de asemenea importantă.

(Phosph. Pot. 114—1981, Fert. abst. nr. 10/1981)
M. L.

Obținerea de materii prime pentru detergenți prin hidrocarboximetilare

Hidrocarboximetilarea este un procedeu nou pentru obținerea de materii prime pentru industria produselor tensioactive care se caracterizează prin următoarele avantaje:

— folosește o gamă largă de materii prime ieftine (parafine);

— realizează produse finite cu randamente mari și fără produse secundare;

— produsele rezultate sînt liniare (75% din produse sînt normale);

— tehnologia folosită este similară cu oxosinteza, pentru care industria deține o experiență bogată;

— permite obținerea alcoolilor grași a acizilor grași sau a aminelor cu costuri reduse.

În prezent, pe plan mondial, capacitatea totală de producție a alcoolilor grași este estimată la 1 mil. t/an, din care circa 65% se obțin prin metode petrochimice și 35% din grăsimi naturale.

În ceea ce privește acizii grași, pentru care capacitatea mondială de producție este estimată la 4 mil. t./an, numai 10% se realizează pe cale petrochimică, pentru restul de 90% recurgîndu-se la grăsimi naturale. În ceea ce privește aminele acizilor grași, capacitatea mondială de producție este estimată la 300 000 t/an, din care numai 7% sînt realizate de către

industria petrochimică, restul de 93% fiind obținute din grăsimi naturale.
Din producția mondială de grăsimi vegetale, numai 6% sînt valorificate în industria detergenților, 80% fiind folosite în industria alimentară. Întrucît există o tendință vizibilă de creștere a consumului de alcooli grași pentru detergenți, simultan cu tendința de creștere a consumului alimentar de grăsimi, fabricația de detergenți pe bază de alcooli grași tinde să se orienteze tot mai mult spre petrochimie.
Hidrocarboximetilarea este, de fapt, un procedeu care pornește de la olefine, pe care le transformă în esteri metilici ai acizilor grași, aceștia la rîndul lor putînd fi transformați cu ușurință în alcooli grași sau acizi grași sau amine, în funcție de necesități. Reacția de hidrocarboximetilare a fost descoperită în cursul celui de-al doilea război mondial de Reppe, folosind oxidul de carbon în prezența unui catalizator din grupa a VIII-a.
Cercetările recente s-au axat pe folosirea drept catalizatori a fierului, cobaltului, nichelului sau a unor combinații binare ale acestor metale. Totodată, s-au testat nu mai puțin de 100 de promotori din grupele a V-a și a VI-a (azotul, fosforul, arsenul, stibiul, oxigenul, sulful și seleniul). Din cercetările făcute a rezultat că cobaltul împreună cu piridina sau cu un derivat substituit al acesteia nu în poziția orto, ca promotor, este apt pentru hidrocarboximetilarea tuturor olefinelor, respectiv, atît a celor cu dublă legătură terminală, cît și a celor cu dublă legătură internă. Trebuie reamintit faptul că în timp ce din etilenă se pot obține olefine superioare atît cu dubla legătură terminală, cît și cu dubla legătură internă, prin dehidrogenarea sau clorurarea și dehidroclorurarea *n*-parafinelor rezultă numai olefine cu dublă legătură internă.
Întrucît prin cercetare s-a urmărit folosirea *n*-parafinelor și nu a etilenei, întrucît *n*-parafinele sînt și se apreciază că și în perspectivă vor fi mai ieftine decît etilena, s-au stabilit condiții de temperatură care să permită în timpul procesului izomerizarea olefinelor, respectiv trecerea dublei legături din interiorul catenei la marginea acesteia. Aceste condiții sînt: temperatura de lucru 180—190°C, raportul promotor-catalizator între 5:1 și 15:1 și presiunea între 150 și 200 at.
Procedeul de hidrocarboximetilare cuprinde patru faze:

— pregătirea materiilor prime;
— hidrocarboximetilarea propriu-zisă;
— recircularea catalizatorului;
— prelucrarea finală a produselor.

O caracteristică a acestui procedeu constă în faptul că nu numai catalizatorul este recirculat, ci și promotorul și materiile prime nereacționate, respectiv olefina și metanolul. Eficiența procedeului a fost experimentată o perioadă îndelungată într-o instalație-pilot cu continua recirculare a produselor. Olefinele, ce constituie materia primă de bază, se pot prepara fie prin dehidrogenarea parafinelor prin procedeele Pacol-Olex, fie prin clorurarea și dehidroclorurarea acestora. Din experimentările efectuate a rezultat că cu cît este mai redus conținutul în parafine din olefine, cu atît este mai bun randamentul în hidrocarboximetilare. Oxidul de carbon necesar reacției se poate fabrica prin oricare dintre procedeele convenționale, preferîndu-se procedeul Cosorb. Ca promotori, cei mai indicați s-au dovedit a fi piridina și gamapicolina. Ca precursori se folosesc săruri de cobalt ai acizilor grași formați prin hidrocarboximetilare. Pe această cale se evită impurificarea produsului finit cu radicalii altor acizi. Sinteza propriu-zisă decurge într-o instalație de hidroformilare sub presiune înaltă în prezența sărurilor de cobalt drept catalizatori. Amestecarea componentelor în reactor se face în condițiile cele mai eficiente prin injectarea reactanților. Durata de reacție optimă este cea impusă de realizarea unui grad de conversie între 50 și 80%.
Pentru recuperarea cantitativă a catalizatorului de cobalt este necesar să se distrugă mai întîi carbonilul de nichel conținut în amestecul de reacție prin oxidarea acestuia cu ajutorul unui curent de aer. În acest mod, pierderile de catalizator provocate de depunerea de cobalt metalic, precum și de contaminarea produselor de reacție cu compuși volatili ai cobaltului sînt evitate.

Componenții care se pot separa prin distilare din masa de reacție sînt separați de cobalt în două trepte: metanolul este separat cu ajutorul unui evaporator cu film în cădere, care funcționează la presiunea atmosferică, iar fracțiunea care rămîne este supusă distilării într-un evaporator similar cu primul, dar care funcționează sub vid.

Prin această metodă se previne acumularea de produse grele în reziduul de la distilarea a doua, care conține cobaltul. După amestecarea acestei fracțiuni cu promotorul reciclat și tratarea acestui amestec cu gaz de sinteză la presiuni și temperaturi ridicate, catalizatorul poate fi reciclat în proces, fără ca activitatea lui să fie mai restrînsă decît a unei șarje proaspete.

Prelucrarea finală a produselor din care s-a separat, așa cum s-a arătat, catalizatorul, implică nu mai puțin de cinci distilări. Mai întîi se separă produsele cu punct de fierbere coborît (acetatul de metil și formiatul de metil) formate în cantități mici prin reacția dintre metanol și oxidul de carbon, sub forma unui azotrop conținînd circa 20% metanol. Metanolul recuperat trebuie deshidratat prin distilare, întrucît un conținut mai mare de apă favorizează formarea în reacție a unor produse grele. Apa rezultă dintr-o serie de reacții secundare. Recuperarea promotorului necesită o coloană de distilare cu o capacitate mare de separare, pentru a se preveni pierderile de promotor și contaminarea produselor de reacție cu compuși conținînd azot.

În funcție de fracțiunea de olefine folosită, pentru separarea esterului trebuie o coloană adecvată. Hidrocarburile parafinice formate în timpul procesului prin hidrogenarea olefinelor se acumulează în olefinele recirculate. Pentru menținerea constantă a nivelului parafinelor în olefine, o parte din olefinele reciclate trebuie evacuate din circuit.
Esterii obținuți la baza celei de-a patra coloane sînt purificați de produsele cu punct de fierbere ridicat (eteri și esteri ai aldehidelor formate în cantități mici prin hidroformilarea olefinelor) într-o ultimă coloană de distilare.
Esterii metilici ai acizilor grași separați pe la vîrful celei de-a cincea coloane au un grad ridicat de liniaritate (75% din produse sînt normale) și o mare puritate (peste 99%).
Consumul specific de olefine în procedeul descris este de 111% față de cel teoretic. Ca produse secundare rezultă 2% produse cu puncte de fierbere mai ridicate, 3% parafine și sub 1% aldehide și acetali.
Amestecul de parafine și olefine care se evacuează din sistem poate fi utilizat fie la fabricarea olefinelor, fie la fabricarea alchilbenzenului.
În general, procedeul descris este mai eficient dacă este cuplat cu alte instalații, întrucît prețul oxidului de carbon este influențat de conținutul în hidrogen și de valorificarea acestuia. De aceea, autorii procedeului de hidrocarboximetilare opinează pentru cuplarea unei astfel de instalații cu una de oxosinteză sau de sinteză a acidului acetic prin carbonilarea metanolului.
Procedeul prezintă, de asemenea, avantajul că poate fi industrializat în instalațiile de oxosinteză ce funcționează la presiuni ridicate pe bază de catalizatori de cobalt, ținînd seamă de tendința abandonării acestor instalații și de înlcouirea lor cu instalații de oxosinteză de presiune medie pe bază de catalizatori de rodiu.

Hydroc. Proc. 10/1981.

M.L

Alegerea materialelor la executarea compresoarelor centrifugale

Odată cu dezvoltarea și diversificarea industriei chimice, a apărut necesitatea vehiculării și comprimării unor volume tot mai mari de gaze toxice, corosive sau erozive, în limite largi de temperatură și presiune, cu costuri cît mai reduse. Acești factori au determinat în ultimii ani o extindere rapidă a utilizării compresoarelor centrifugale la care nefolosirea celor mai adecvate materiale de construcție le poate reduce durata de funcționare, cu toate implicațiile pe care aceasta le aduce cu sine: întreruperi în procesul de fabricație, costuri ridicate de întreținere, pierderea unor cantități mari de gaze, poluarea atmosferei și altele. Din aceste motive, alegerea celor mai potrivite materiale de execuție pentru construcția compresoarelor centrifugale prezintă o importanță majoră pentru funcționarea instalațiilor în care sînt

vehiculate gaze. În procesul de alegere a materialelor, trebuie cunoscute foarte amănunțit toate condițiile de funcționare a viitorului compresor (compoziția gazelor, limitele de temperatură, umiditatea gazelor, conținutul de pulberi, compoziția acestora etc.).

Un exemplu caracteristic îl constituie clorul. Clorul uscat, la temperaturi de sub 121°C, nu necesită materiale speciale. La o temperatură mai ridicată, însă, clorul reacționează cu fierul formînd clorură ferică, așa încît atît corpul compresorului, cît și rotorul sînt corodate. Depozitele de clorură ferică de pe corpul compresorului atrage impuritățile din circuitul de gaze și le colectează pe suprafața interioară a corpului, reducînd performanțele compresorului. Dacă nu se iau măsuri corespunzătoare, aceste depozite pot bloca trecerea gazelor, impunînd oprirea și curățirea compresorului.

Pentru prevenirea acestui neajuns se preferă folosirea oțelului inoxidabil la circuitul clorului în compresor.

Umiditatea clorului constituie o altă problemă, întrucît în prezența vaporilor de apă clorul devine foarte corosiv. În aceste situații, trebuie folosit numai titanul, dar utilizarea acestuia nu este deloc recomandabilă în cazul clorului uscat, întrucît în atmosferă de clor uscat titanul, la o simplă frecare, arde intens. De aceea, în cazul în care dintr-un proces chimic rezultă alternativ clor uscat și clor umed, tehnologia trebuie modificată pentru ca compresorul centrifugal să fie alimentat fie cu clor uscat, fie cu clor umed, și ales materialul de construcție corespunzător.

Amplasarea compresorului centrifugal în aer liber sau în hală are influență asupra alegerii materialelor de execuție a acestuia. Astfel, dacă temperatura de lucru coboară sub —29°C, trebuie folosite materiale speciale, întrucît oțelurile obișnuite devin casante. În tabelul următor se indică limitele de temperatură minimă la care pot fi folosite diverse materiale la construcția compresoarelor centrifugale:

a) *pentru turnarea sau placarea corpului compresorului*	°C
— oțel ASTM A 352 grad LCB (0% Ni)	—46
— oțel ASTM A 352 grad LC 2 (2—3% Ni)	—73
— oțel ASTM A 352 grad LC 3 (3—4% Ni)	—101
— oțel ASTM A 352 grad LC 4 (4—5% Ni)	—115
— oțel inoxidabil ASTM A 743 grad CF 3, CF 8, CF 3 M, CF B M	—196
— oțel inoxidabil ASTM A 350 grad CF 3, CF 8, CF 3 M, CF 8 M	—196
b) *pentru rotoare*	
— titan ASTM B 367 grad C 3, C 4,	—46
— oțel AISI 3140	—46
— oțel inoxidabil ASTM A 744/351 grad CA 6 NM	—46
— oțel inoxidabil ASTM A 747 grad CB 7 CU 1—2	—101
— oțel AISI 4320—4345	—115
— oțel ASTM A 543	—115
— Monel K 500 AMS 4676	—115
— oțel cu 8% nichel ASTM A 522 tip II	—171
— oțel inoxidabil ASTM A 743/351 CF 3, CF 3 M, CF 8, CF 8 M	—196
— oțel inoxidabil, ASTM A 473 tip 304, 304 L, 316, 316 L	—196
— oțel cu 9% nichel ASTM A 522 tip I	—196
c) *materiale de sudură*	
— oțel ASTM A 516 grad 55	—46
— oțel ASTM A 537	—59
— oțel ASTM A 203 grad A, B	—59
— oțel ASTM A 203 grad D, E	—107
— oțel ASTM A 553 tip I, II	—171
— oțel inoxidabil ASTM A 240 tip 304, 304 L, 316, 316 L, 321	—196
— oțel ASTM A 353	—196

În funcție de compoziția gazelor, în tabelul următor se indică materialul cel mai potrivit pentru execuția sau placarea corpului compresorului, a rotorului, a diafragmelor și a arborelui:

Gazul	Corpul	Rotorul	Diafragma	Arbore
Acid acetic	titan	titan	titan	oțel carbon
Amoniac	oțel inox 316	inconel	oțel inox 316	oțel carbon
Bioxid de carbon umed	oțel inox. 316	oțel 17—4 PH	oțel inox. 316	oțel carbon
Clor umed	titan	titan	titan	oțel carbon
Acid cianhidric	Hastelloy	Hastelloy	Hastelloy	oțel carbon
Acid clorhidric uscat	oțel carbon	inconel	oțel carbon	oțel carbon
Acid clorhidric umed	Hastelloy	Hastelloy	Hastelloy	oțel carbon
Acid fluorhidric	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel carbon
Hidrogen sulfurat uscat	oțel carbon	oțel 17—4 PH	oțel inox. 316	oțel carbon
Hidrogen sulfurat umed	oțel inox. 316	titan	oțel inox. 316	oțel carbon
Acid azotic	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel carbon
Fosgen uscat	oțel carbon	inconel	oțel carbon	oțel carbon
Fosgen umed	Hastelloy	Hastelloy	Hastelloy	oțel carbon
Clorură de vinil	oțel carbon	titan	oțel carbon	oțel carbon
Acid sulfuric	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel carbon
Bioxid de sulf umed	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel inox. 316	oțel carbon

(Hydroc. Process. 10/1981) M.L.

Un nou procedeu pentru separarea hidrocarburilor aromatice

Extracția fracțiunii de hidrocarburi aromatice C_6—C_8 (benzen, toluen, xileni) cu ajutorul glicolului ca solvent se practică pe scară industrială de peste un sfert de veac. Creșterea consumului acestora și necesitatea reducerii costurilor au impus îmbunătățirea continuă a procedeului convențional de extracție cu etilen—glicol.

Pe această linie se înscrie și procedeul Tetra, pus la punct de compania Union Carbide. Noul procedeu este aplicat în prezent la 30 de instalații existente de tip Udex, care foloseau pînă acum procedeul convențional.

Primele instalații de extracție a fracțiunii BTX foloseau ca solvent dietilenglicol. Ulterior, acestui solvent i s-a adăugat și dipropilenglicolul, ca în final să se treacă la utilizarea trietilenglicolului. Trecerea instalațiilor existente la aplicarea procedeului Tetra nu se limitează, însă, numai la schimbarea solventului. Compania Union Carbide a adus îmbunătățiri și la construcția talerelor coloanelor de extracție și de distilare, a introdus un sistem original de spălare cu apă, pentru recuperarea solventului, precum și un procedeu original de regenerare continuă a acestuia cu ajutorul unui absorbant ieftin.

În noul procedeu, materia primă ce se supune extracției, conținînd un amestec de hidrocarburi aromatice, parafine și naftene, este introdusă în extractor cam pe la mijlocul coloanei, după ce a fost în prealabil încălzită într-un schimbător de căldură cu ajutorul rafinatului cald. În extractor are loc o extracție lichid—lichid pe niște talere de o construcție specială. Pe măsură ce materia primă se ridică pe verticală, ea este contactată de solvent, care curge de sus în jos. Solventul folosit extrage selectiv numai hidrocarburile aromatice. Hidrocarburile alifatice nedizolvate se ridică continuu spre partea superioară a extractorului, de unde sînt evacuate ca rafinat. Partea inferioară a extractorului, respectiv zona ce se află sub talerul de alimentare cu materie primă, servește la purificarea hidrocarburilor aromatice, printr-o extracție inversă cu o fracțiune ușoară de hidrocarburi.

Fracțiunea de solvent bogată în hidrocarburi aromatice, care părăsește extractorul pe la baza acestuia, este introdusă într-o coloană de stripare pe la partea de sus a acestuia și răcită cu ajutorul apei, care se introduce pe la partea de jos a coloanei de stripare. În partea superioară a acestei coloane are loc o distilare extractivă, din care se separă hidrocarburile alifatice ușoare de solvent. Acestea din urmă se evacuează sub formă de vapori împreună cu apa și sînt condensate și decantate. Stratul de hidrocarburi astfel format este reciclat la extractor pentru purificarea hidrocarburilor aromatice. Compoziția acestuia este în medie de 60% benzen și 40% hidrocarburi alifatice ușoare.

Pe la partea de jos a coloanei se injectează abur, pentru extracția aromaticelor din solvent. Hidrocarburile aromatice astfel purificate sînt evacuate pe la partea laterală a striperului, iar solventul pe la baza acestuia. Solventul astfel purificat este retrimis la extractor.

Instalația Tetra conține și o secție de recuperare a solventului. În această secție atît rafinatul, cît și extrasul decantat de hidrocarburi aromatice sînt amestecate cu apă în vase cu amestecător, pentru recuperarea solventului. Pierderile de

solvent ce se realizează prin această spălare sînt minime (sub 20 p.p.m. atît în extract, cît și în rafinat), datorită marii afinități a tetraetilen-glicolului pentru apă. Apa folosită la spălare este în cea mai mare parte recuperată în coloana de stripare. Această soluție permite eliminarea unei coloane de distilare pentru separarea solventului din apa de spălare. Solventul este regenerat continuu pentru eliminarea impurităților, care se acumulează în circuit închis. Regenerarea solventului constă din filtrarea acestuia sub presiunea peste un pat absorbant, ce poate fi folosit continuu cel puțin 9 luni de zile.

Prin această purificare se elimină o coloană de distilare sub vid înaintat, care ar fi fost necesară pentru purificarea solventului.

În tabelul 1 se indică principalele caracteristicei ale unei instalații de extracție care prelucra o fracțiune conținînd 26% benzen—toluen și 1% xilen, înainte și după folosirea procedeului Tetra.

În tabelul 2 se indică principalele caracteristici ale unei instalații care prelucra o fracțiune bogată în toluen, înainte și după folosirea procedeului Tetra.

În tabelul 3 se indică principalele caracteristici ale unei instalații de extracția aromaticelor destinată obținerii unei fracțiuni de aromatice cu indice octanic superior pentru a fi folosite ca adaos la benzine.

În sfîrșit, un ultim exemplu se referă la trecerea unei instalații ce folosea ca solvent un amestec de dietilenglicol-dipropilenglicol, pe procedeul Tetra (tabelul 4).

Din exemplele date rezultă că aplicarea procedeului Tetra la instalațiile existente permite creșterea capacității de prelucrare a acestora cu pînă la 100% și reducerea consumului de energie cu 40—60%, paralel cu îmbunătățirea randamentelor de extracție și cu creșterea purității fracțiunii de hidrocarburi aromatice extrase.

(Hydroc. Process. 9/1981)

M.L.

Tabelul 1

Solvent	Înainte	După	Îmbunătățiri
	dietilenglicol	tetraetilenglicol	
Capacitatea de prelucrare, kg/h	33750	44 670	32% creștere
Producția de aromatice, kg/h	8900	19 300	
Recuperare aromatice, %			
— benzen	97,7	100	
— toluen	97,0	98,1	
— xileni	50,0	96,4	
Puritatea extractului în p.p.m. nearomatice	1700	300	
Necesarul de energie kcal/kg extract	1850	700	62% economii

Tabelul 2

Solvent	Înainte	După	Îmbunătățiri
	dietilenglicol	tetraetilenglicol	
Capacitate de prelucrare, kg/h	33 750	36 250	7% creștere
Conținut de aromatice	53,8	52,2	
Producția de aromatice, kg/h	15 300	18 200	19% creștere
Recuperarea aromaticelor, %			
— toluen	99,0	100	
— xileni	98,0	99,6	
— C_{9+}	50,0	86,9	
Puritatea extractului, p.p.m. nearomatice	200	100	
Necesarul de energie, kcal/kg extract	1 340	750	44% reducere

Tabelul 3

Solvent	Înainte	După	Îmbunătățiri
	dietilenglicol	tetraetilenglicol	
Capacitate, barile/zi	22700	26000	15% creștere
Compoziția aromaticelor	C_7—C_{10}	C_7—C_{10}	
Conținutul în aromatice, % vol.	45	62	
Volumul extrasului de aromatice, barili/zi	10 780	18 000	67% creștere
Puritatea extrasului, vol % aromatice	88	88	
Gradul de recuperare al aromaticelor, % vol	93	98	
Necesarul de energie, btu/lb	1100	850	41% reducere

Tabelul 4

Solvent	Înainte	După	Îmbunătățiri
	dietilen și dipropilenglicol	tetraetilenglicol	
Capacitate, barile/zi	5 500	17 700	115% creștere
Conținut în aromatice, vol %	39	30	
Producția de aromatice, barile/zi	2 080	3 320	60% creștere
Puritatea extrasului, p.p.m. nearomatice	2 000	sub 500	
Necesarul de energie, btv/lb	1 600	950	41% reducere

O nouă celulă de electroliză cu membrană pentru industria clorului

Industria clorului, a doua mare consumatoare de electricitate după industria aluminiului, are de rezolvat două probleme: energetică și ecologică. Deci, trebuie să reducă la minimum consumurile specifice de energie și să reducă poluarea, fie datorită utilizării mercurului (în procedeul cu catod de mercur), fie azotitului (în procedeele cu diafragmă). Aceste probleme au transformat profund industria clorului, s-au generalizat anozii cu dimensiuni stabile din titan acoperit, s-a înlocuit treptat procedeul cu mercur, s-au luat măsuri severe pentru protecția mediului înconjurător. Totuși, aceste tehnologii clasice nu prezintă, în prezent, un potențial de ameliorări suficient, mai ales, în ceea ce privește consumul de energie și calitatea produselor. Unul dintre principalele dezavantaje ale procedeului cu diafragmă, care este cel mai răspîndit în prezent, constă în permeabilitatea diafragmei, deoarece se obține o sodă încărcată cu clorură de sodiu, care trebuie purificată prin cristalizare, ceea ce duce la un consum mare de energie. Chiar după purificare, calitatea sodei este inferioară, ceea ce o face improprie pentru unele utilizări. Pentru a evita aceste dezavantaje, Du Pont a pus la punct o membrană din polimer perfluorurat, care conține grupe acide SO_3H, denumită „Nafion". Aceasta, însă, prezintă dezavantajul că limitează concentrația sodei la 22%. Altă membrană pusă la punct de Asaki Glass, denumită „Flemion" și care conține grupe carboxilice pe un schelet polimeric perfluorurat, a permis să se obțină sodă cu o concentrație de 35%. Această membrană a fost adoptată de ICI pentru celula de electroliză FM21, ale cărei performanțe sînt superioare nu numai celulelor cu diafragmă sau cu mercur, ci și celor cu membrană existente pe piață. Astfel, consumul său de energie este de numai 2300 kWh/t NaOH, sub o densitate de curent de 2 kA/m², și pentru o sodă de 35% cu o calitate identică cu cea obținută cu o celulă cu mercur, clasică.

Informations Chimie nr. 216/217, aug.-sept. 1981, p. 101

L. B.

Recuperarea CS_2 și H_2S din gazele reziduale de la instalațiile de viscoză

Procedeul Sulfosorbon, pus la punct de Lurgi, permite eliminarea CS_2 și H_2S prezente în gazele reziduale provenite

de la instalațiile de viscoză, recuperarea CS_2 ca solvent și producerea sulfului elementar plecînd de la H_2S. Prin acest procedeu, CS_2 și H_2S sînt eliminate într-o singură fază și absorbite pe un singur strat de cărbune activ; H_2S este transformat în sulf elementar prin oxidare catalitică controlată. Sulfura de carbon este recuperată în forma sa inițială prin desorbție cu vapori și condensare/separare. Sulful este extras cu sulfura de carbon; soluția este distilată, eliberînd cei doi componenți, sulful elementar și sulfura de carbon, reutilizabilă. Prin optimizarea procedeului Sulfosorbon este posibil să se reducă procentul de sulfură de carbon la limitele admise pentru eliminarea în atmosferă și să se elimine aproape total hidrogenul sulfurat. Deoarece toate operațiile au loc într-un singur absorber, se realizează economii atît la cărbunele activ, cît și la energie. Ultima instalație, intrată în funcțiune la Spolana Nerotovice- R. S. Cehoslovacă, purifică 130 000 m^3/h aer rezidual provenind dintr-o instalație de viscoză și permite să se recupereze 7 t/zi sulfură de carbon și 5 t/zi sulf.

Informations Chimie nr. 216/217, aug.-sept. 1981, p. 95

L. B.

· cooperare - dezvoltare

În U.R.S.S., în cincinalul 1981—1985, sînt prevăzute, pe lîngă instalația de caprolactamă de la Chirchik, încă trei instalații de caprolactamă, fiecare cu o capacitate de 50 000 t/an, la Cherkassy, Grodno și Kuibyshev. De asemenea, capacitatea instalației de la Kemerovo va crește cu 25 000 t/an, iar cea de caprolactamă pe bază de fenol de la Rustavi va crește tot cu 25 000 t/an.

Nitrogen, nr. 133, sept.-oct. 1981, p. 12

L. B.

Complexul de îngrășăminte cu azot din R. S. S. Turkmenă va intra în funcțiune în anul 1983; prima fază a lucrărilor este în curs de terminare. Complexul, la intrarea în funcțiune, va produce 125 000 t/an azotat de amoniu și 280 000 t/an acid azotic. Principalul produs auxiliar va fi bioxidul de carbon lichid. Materia primă utilizată va fi gazul natural.

Nitrogen, nr. 133 sept.-oct. 1981, p. 12

L. B.

Societatea Hemijska Industrija Zorka din R.S.F. Iugoslavia va investi peste 4 mrd. drahme în construcția unui complex de îngrășăminte cu azot. Producția este estimată la 300 000 t/an NPK, 200 000 t/an azotat de amoniu și calciu (CAN), 210 000 t/an acid azotic și 45 000 t/an nitrofosfat. Noul complex este prevăzut să intre în funcțiune la sfîrșitul anului1982, iar 21% din producție sînt destinate exportului.

Nitrogen, nr. 133, sept-oct. 1981, p. 12

L. B.

Un consorțiu care include Iacob Ingineering Kawasaki Heavy Engineering, Nissho-Iwai Corp. și Morubeni Corp. va construi în Nigeria, aproape de Port Harcourt, primul mare complex de îngrășăminte. Acesta va produce 1 000 t/zi amoniac, 1 500 t/zi uree și 1 000 t/zi NPK. Complexul va intra în funcțiune în anul 1984 și 50—60% din producție se vor consuma pe piața internă, restul fiind exportat, în special, în America Latină.

Nitrogen, nr. 133, sept. oct. 1981, p. 14.

L. B.

În S.U.A., societatea Petrocarbon Developments Ltd. va instala două unități de recuperare a hidrogenului la instalațiile de amoniac ale CF Industrie la Donaldsonville, care au o capacitate totală de peste 1 mil. t/an (patru instalații, două cu o capacitate de 246 000 t/an N și două cu o capacitate de 294 000 t/an N). Ele vor fi montate cîte una pentru fiecare pereche de instalații de amoniac, vor intra în funcțiune în anul 1982, vor îmbunătăți eficiența și vor crește producția.

Nitrogen, nr. 133, sept.-oct. 1981, p. 14

L. B.

Societatea Honshu Chemical Industry Co. din Japonia a anunțat recent că va extinde capacitatea de producție a trimetilfenolului la 2 000 t/an și va reduce prețul de cost prin îmbunătățirea tehnologiei care va utiliza un nou catalizator. Trimetilfenolul este o materie primă pentru vitamina E.

De asemenea, societatea va pune la punct tehnologia pentru trimetilhidrochinonă (utilizînd ca materie primă fenolul), o materie primă directă pentru vitamina E.

Japan Chemical Week, nr. 1108, iul. 1981, p. 3

L. B.

Societatea Snamprogetti (Eni) va construi pentru NASR Petroleum Company, în Egipt, o instalație de alchilbenzeni liniari, produse de bază pentru fabricarea detergenților biodegradabili. Instalația care va avea o valoare de peste 70 mil. dolari va avea o capacitate de 40 000 t/an și va fi amplasată la rafinăria Amerya, în apropiere de Alexandria.

Chimie Actualités, nr. 1691, sept., 1981, p. 6

L. B.

În Anglia, la Avonmouth, societatea ISC Chemicals, o sucursală a lui RTZ Chemicals, a început construcția unei noi instalații de acid fluorhidric, care va costa 10 mil. lire și va avea o capacitate cu 60% mai mare decît vechea instalație. Instalația va intra în funcțiune în anul 1983 și va utiliza tehnologia pusă la punct și testată de Buss, Elveția.

European Chemical News, nr. 982, 1981, p. 35.

L. B.

Glaxo — societatea farmaceutică din Anglia — va investi 30 mil. dolari într-o nouă instalație de medicamente în S.U.A., la Zebulon-Carolina de Nord. Instalația va intra în funcțiune în anul 1984 și va include între produsele fabricate Ventolin, un medicament antiasmatic, Beconase, pentru tratarea febrei de fîn și Trandate, folosit contra hipertensiunii.
Glaxo Canada, o sucursală a lui Glaxo, va extinde și va moderniza instalația de medicamente din Toronto, care va fabrica, de asemenea, produse antiasmatice și antialergice.

European Chemical News, nr. 1006, 1981, p. 40.

L. B.

Societatea Montepolimeri, care face parte din grupul Montedison, va extinde capacitatea de fabricare a elastomerilor etilenpropilenici a instalației de la Ferrara de la 40 000 la 50 000 t/an. De asemenea, va înlocui instalația de polistiren rezistent la șoc de la Mantua cu una nouă, cu o capacitate de 50 000 t/an. Această instalație va utiliza un procedeu pus la punct de Montedison, care s-a dovedit a fi competitiv în ceea ce privește randamentul, consumul de materii prime, protecția mediului înconjurător și din punct de vedere ecologic.

European Chemical News, nr. 1006, 1981, p. 41.

L. B.

În Florida, la Fort Meade, va fi construită o nouă instalație de acid fosforic de către USS Agri-Chemicals, o sucursală a lui US Steel Corporation. Instalația va avea o capacitate de 1 400 t/zi P_2O_5, va intra în funcțiune în anul 1982 și va utiliza procedeul cu reactor izotermic al lui Gulf Design, întrucît este mult mai economic din punctul de vedere al consumului de energie utilizînd numai un agitator de nămol cu eficiență mare.

European Chemical News, nr. 1008, 1981, p. 26

L. B.

recenzii

LUDWIG, G. Allgemeine, anorganische und organische Chemie — Wissensspeicher, 3., bearbeitete Auflage. **Chimie generală, anorganică şi organică — Compendiu.** Ediţia a treia, prelucrată. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980, 272 pag.

Cartea se adresează celor ce şi-au însuşit cunoştinţele fundamentale de chimie în învăţământul liceal şi doresc să verifice însuşirea, completarea şi sintetizarea lor, cum sînt operatorii chimişti, tehnicienii, şi maiştrii chimişti şi din meseriile apropiate, profesorii de liceu, inginerii şi chimiştii care se ocupă cu perfecţionarea pregătirii profesionale a muncitorilor calificaţi din întreprinderi şi institute. Cunoştinţele sînt expuse în succesiunea lor logică, fără a respecta vreun program de învăţământ, pentru a permite cititorului şi o vedere de ansamblu asupra cunoştinţelor esenţiale din întreaga chimie.

Cartea se distinge printr-un stil extrem de concis, prezentînd cunoştinţele de obicei sub formă de tabele şi cu exemplificări concrete ale cunoştinţelor teoretice. Repetările sînt evitate prin trimiteri la pagini în care se găsesc cunoştinţele ce privesc sub diferite aspecte subiectul ce interesează.

Privită în ansamblu, cartea poate fi considerată un excelent manual de referinţă pentru revederea şi punerea la punct a cunoştinţelor fundamentale de chimie.

În primul capitol al cărţii sînt expuse legile fundamentale ale chimiei şi legile gazelor.

Structura atomului şi radioactivitatea sînt prezentate pe baza cunoştinţelor recente despre particulele elementare. Modelele atomului sînt descrise atît după concepţiile corpusculare, cît şi după concepţiile mecanicii ondulatorii. Distribuţia electronilor pe diferitele nivele energetice este dată, sub formă de tabele, pentru elementele chimice cu numerele de ordine (în sistemul periodic al elementelor) de la 1 la 86 inclusiv. Radioactivitatea naturală şi radioactivitatea artificială sînt înfăţişate concis în evoluţia lor, insistîndu-se asupra reacţiilor nucleare şi a aplicaţiilor paşnice ale radioactivităţii şi ale energiei nucleare.

Sistemul periodic al elementelor (chimice) este fundamentat pe baza legităţilor descoperite în decursul timpului: periodicitatea proprietăţilor din grupele principale, valenţa elementelor, caracterul acid, respectiv bazic al combinaţiilor volatile ale hidrogenului, bazicitatea, respectiv aciditatea hidroxizilor. Capitolul se încheie cu consideraţii despre importanţa filozofică a sistemului periodic.

Natura legăturii chimice inclusiv în metale şi în combinaţiile complexe este explicată în capitolul următor, care conţine şi regulile privind nomenclatura combinaţiilor complexe.

Legii acţiunii maselor, vitezei de reacţie, echilibrului chimic şi posibilităţile de a-l influenţa, constantei de disociere şi *p*H-ului le sînt consacrate paginile următorului capitol.

În capitolul „Electrochimie" sînt cuprinse cunoştinţele fundamentale despre potenţialul electric, elementele galvanice, coroziune, electroliza în topitură şi în soluţie apoasă şi legile lui Faraday.

Reacţiile anorganice sînt prezentate în următoarea succesiune a aspectelor esenţiale: formularea reacţiilor anorganice, reţelele ionice — dizolvarea şi precipitarea, reacţii între acizi şi baze, reacţii redox, reacţii complexe.

Substanţele anorganice sînt prezentate selectiv: la început, dintre metale, metalele alcaline, Al, Cu, Fe, Co, Ni, apoi, dintre nemetale, H, C, Si, N_2, P, O_2, S, grupa halogenilor. Dintre combinaţiile anorganice sînt înfăţişaţi oxizii, prin menţionarea principalelor lor proprietăţi fizice şi chimice, a regulilor de nomenclatură şi a metodelor curente de preparare, apoi, ca exemple succint redate, H_2O, CO_2, CO, SO_2, SiO_2, CaO, Al_2O_3. Proprietăţile acizilor, metodele lor uzuale de preparare, regulile de nomenclatură sînt urmate de scurte caracterizări ale cîtorva acizi: H_2SO_4, HNO_3, HCl, H_3PO_4, HF. La baze, după aceeaşi expunere a principalelor aspecte specifice, sînt prezentate ca exemple NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_3. Clasificarea şi nomenclatura sărurilor sînt urmate de menţionarea principalelor lor proprietăţi şi metode de preparare, iar ca exemple principalele halogenuri, cîţiva sulfaţi, azotaţi şi carbonaţi, principalele caracteristici ale fosfaţilor primari, secundari şi terţiari şi ale sulfurilor primare şi secundare, alte cîteva săruri mai importante.

În capitolul „Noţiuni fundamentale ale chimiei organice" sînt înfăţişate structura combinaţiilor organice (particularităţile atomului de carbon, legăturile lui chimice, scrierea formulelor chimice organice, izomeria, tautomeria, distribuţia electronilor în moleculă — mezomeria), o privire de ansamblu asupra substanţelor organice (clasificarea combinaţiilor, grupe funcţionale, serii omoloage, derivaţi, radicali) şi reacţiile chimice organice (reacţii de adiţie, de eliminare, de substituţie, de transpoziţie; mecanisme de reacţie).

Dintre combinaţiile organice sînt expuse, de asemenea selectiv şi succint, hidrocarburile (inclusiv noţiuni fundamentale de petrochimie) şi derivaţii lor halogenaţi, alcoolii şi fenolii, combinaţiile cu grupă carbonilică, acizii carboxilici şi derivaţii lor cei mai importanţi, combinaţii organice cu azot, combinaţii heterociclice şi combinaţii metalo-organice (de magneziu) şi siliconi, fiecare dintre ele cu noţiunile fundamentale specifice şi cu exemplificări. Este capitolul cel mai mare al cărţii.

Ultimul capitol este consacrat substanţelor macromoleculare: particularităţile lor, clasificări — caracteristicile plastelor şi importanţa lor economică, reacţii de formare, macromolecule naturale, macromolecule obţinute prin polimerizare, prin policondensare şi prin poliadiţie, fibre chimice.

Cartea se încheie cu un amplu index de subiecte (aproape 9 pagini), care, împreună cu numeroasele trimiteri din text, înlesnesc foarte mult regăsirea cunoştinţelor.

M. GHERMAN

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Bazele fizico-chimice ale proceselor de extracţie. Într-un amplu articol de sinteză, se prezintă: principalele tipuri de reactivi folosiţi în procesele de extracţie; bazele fizico-chimice ale extracţiei cu compuşi neutri (mecanismul de solvatare sau coordinativ şi de hidrosolvatare); extracţia cu solvenţi organici, şi anume: rolul constantei de echilibru în procesele de extracţie. Pe baza tuturor datelor prezentate, se analizează o serie de aspecte teoretice şi practice legate de optimizarea proceselor de extracţie.

ROZEN, A. M., Him. Prom., nr. 11, noiem. 1981, p. 694—701.

G. G.

Formarea unui complex donor-acceptor de electroni şi unui 1,4 -cicloaduct de tetracianoetilenă cu stiren şi derivaţi ai săi α- sau β- substituiţi. Natura tetracianoetilenei (TCNE) ca un puternic acceptor cauzează reacţii de cicloadiţii tipice cu donori de electroni π ca şi formarea de complecşi DAE (donori-acceptori de electroni). S-a constatat că stirenul, considerat pînă recent ca fiind nereactiv faţă de TCNE, în condiţii blînde, în condiţii de presiuni ridicate, poate forma o cicloadiţie — 1,4 cu TCNE. Stirenul, ca şi derivaţii săi, are rol de dienă, pierzînd aromaticitatea lui. Pentru cunoaşterea mecanismului reacţiei a fost efectuat un studiu cinetic. S-a constatat că constantele de formare a complecşilor DAE rezultaţi între TCNE şi stiren şi derivaţi ai stirenului, la 25°C, în cloroform, se găsesc în ordinea: *trans*-stilben > stiren > α-metilstiren > *cis*-stilben > 1,1-difeniletilenă. Se discută diferenţele între constantele de formare a complecşilor DAE prin prisma influenţelor sterice şi electronice ale donorilor. Reactivitatea dienelor faţă de TCNE creşte în general cu descreşterea potenţialelor lor de ionizare, dar nu diena care are un potenţial de ionizare mic manifestă reactivitate mare în reacţia Diels-Alder. Aceasta este şi cazul reacţiilor examinate. Deşi *trans*- şi *cis*-stilbenii au potenţiale de ionizare mai mici decît alţi derivaţi ai stirenului, stilbenii reacţionează cu TCNE formînd numai complexul DAE, nemanifestînd altă reacţie, cum ar fi cicloadiţia — 1,4. Reactivitatea stirenilor este examinată printr-o metodă care consideră că energia stării de tranziţie este dependentă de orbitalul molecular frontier, de energia de interacţiune dintre reactanţi şi de stabilitatea produsului de reacţie. Interpretarea prevede că o dienă cu potenţial de ionizare mai mic este mai reactivă, presupunînd că alte interacţiuni sînt constante la o serie de diene. Stabilitatea aducţilor este discutată apoi cu ajutorul metodei orbitalilor moleculari de perturbare Dewar care permite calcularea energiei de bislocalizare-1,4.

UOSAKI, Y., NAKAHARA, M. şi OSUGI, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 9, sept. 1981, p. 2569—2572.

E. B.

Transferul de electroni succesiv între moleculele de dibifenilen şi etilenă. Efectul solventului şi al electrolitului. A fost studiată comportarea polarografică şi voltmetrică a amestecului de dibifenilen cu etilenă în diferiţi solvenţi: benzo- şi acetonitril, carbonat de propilenă, acetonă, N,N-dimetilformamidă, N,N-dimetilacetamidă, N,N-dietilformamidă, dimetilsulfoxid, piridină şi etilendiamină. Practic, în toţi solvenţii studiaţi s-au observat transferuri succesive de electroni. Variaţia potenţialelor redox a fost determinată în funcţie de natura cationului electrolitului şi a solventului, prin aplicarea conceptului de donor-acceptor la interacţiunea solvent-solut. Analiza numerică pe baza valorilor diferiţilor donori şi acceptori a condus la o bună concordanţă cu rezultatele experimentale.

WAGNER, E., PAROL, T. şi KALINOVSKI, M. K., Can. J. Chem., **59**, nr. 20, 15 oct. 1981, p. 2957—2961.

I. B.

Studiul solubilităţii parţiale a sistemelor trietilamină-dimetil-sulfoxid-metiletilcetonă şi trietilamină-formamidă-metiletilcetonă. Au fost stabilite condiţiile de echilibru ale acestor sisteme în funcţie de concentraţie şi de temperatură. Perechea de componente complet miscibile ale acestor sisteme era trietilamina-metiletilcetona. Trietilamina formează amestecuri parţial miscibile cu formamida şi cu dimetil-sulfoxidul. Pornind de la datele experimentale a fost elaborat un model analog cu cel determinat anterior pentru sistemul nicotină-apă-metil-etilcetonă. De asemenea, din rezultatele experimentale s-a constatat că trietilamina este mai solubilă în dimetilsulfoxid decît în formamidă.

CAMPBELL, A. N. şi KARTZMARK, E. M., Can. J. Chem., **59**, nr. 20, 15 oct. 1981, p. 2953—2956.

I. B.

O nouă metodă de evaluare a compoziţiilor fazei solide din măsurători de solubilitate. Este descrisă o nouă metodă cu cele mai mici patrate, care permite calculul compoziţiilor fazelor solide la echilibru, pe baza datelor de solubilitate şi a compoziţiilor iniţiale ale sistemelor termodinamice cu minimum trei componenţe. Metoda minimizează patratul ariilor triunghiurilor formate de punctele de solubilitate, de compoziţia iniţială şi de compoziţia fazei solide. Este prezentată o descriere completă a erorilor de analiză şi verificările efectuate, precum şi un exemplu de aplicare, în comparaţie cu metoda de extrapolare directă.

LORIMER, J. W., Can. J. Chem., **59**, nr. 21, 1 noiem. 1981, p. 3076—3082.

I. B.

Cu privire la higroscopicitatea alcansulfonaţilor şi determinarea ei. Alcansulfonaţii de sodiu manifestă bune proprietăţi de emulgator şi agent tensioactiv, dar din cauza higroscopicităţii şi deci aglomerării, prezintă greutăţi la transport şi depozitare. Pentru stăpînirea acestor probleme sînt necesare cunoştinţe exacte cu privire la valorile echilibrelor pentru umiditatea atmosferică peste alcansulfonaţi cu 0—3% apă. Se prezintă o metodă de determinare care se bazează pe principiul antrenării. Un curent constant de gaz cu anumit conţinut de apă este trecut cu viteză redusă peste un strat de alcansulfonat granulat fin. Valoarea echilibrului stabilit pentru conţinutul de umiditate din curentul de gaz se determină prin titrare după Karl Fischer, după absorbţie în metanol absolut. Cu metoda descrisă au fost determinate valorile de echilibru pentru umiditatea gazului (umiditatea critică a gazului peste alcansulfonaţi cu 0,2 pînă la 2,7% apă, la 20°C. Rezultatele au fost calculate pentru o presiune cu gaz de 99%, KPa (745 torr). Dependenţa de temperatură a umidităţii critice a gazului peste alcansulfonaţi în domeniul 0—80° C a fost stabilită pentru două produse cu conţinut diferit de apă. Rezultatele cercetărilor indică formarea unor hidraţi.

DIETZE, H., RATZ, L. şi TRAUTMANN, P. Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 10, oct. 1981, p. 518—520.

E. B.

Termodinamica adsorbţiei Ni pe montmorilonit de Na, Ca şi Mg. Au fost efectuate studii de echilibru a adsorbţiei ionului Ni^{2+} pe montmorilonit saturat cu Na, Ca şi Mg la *p*H de 6,3—6,5. Rezultatele obţinute pot fi corelate cu ajutorul ecuaţiei Freunlich şi corespund unei izoterme de tip L, conform clasificării prezentate de Giles. Parametrii termodinamici K_0 şi ΔG_0 subliniază afinitatea mare a ionului Ni^{2+} pentru montmorilonit. Reacţia de adsorbţie era exotermă indicînd legătura puternică a ionului Ni^{2+} cu suprafaţa pămîntului. Rezultatele studiului termodinamic efectuat sugerează un proces de schimb ionic prin interdifuziunea ionilor în filmul format pe suprafaţa particulelor solide. Acest mecanism concordă şi cu constantele vitezei de adsorbţie calculate din viteza de adsorbţie a ionului Ni^{2+} şi din căldura de adsorbţie.

BANSAL, O. P., GOYAL, R. N. şi SINGH, H., J. Indian Chem. Soc., **58**, nr. 8, aug. 1981, p. 759—762.

I. B.

Studiul termodinamicii reacţiilor de schimb ionic prin calorimetrie de titrare. A fost construit un calorimetru de titrare destinat măsurării suspensiilor coloidale a reacţiilor chimice convenţionale în soluţie. De asemenea, calorimetrul a fost folosit şi pentru studierea unor reacţii de schimb ionic în argile pe bază de caolinit şi montmorilonit. Rezultatele au permis calculul capacităţilor de schimb ale catonilor, entalpiile reacţiilor de schimb ionic, precum şi

constantele de echilibru ale acestor reacţii. Valorile obţinute concordă foarte bine cu cele determinate prin metode convenţionale de analiză chimică. S-a demonstrat în acest mod că metoda propusă este deosebit de practică pentru studiul schimbului ionic în argile.

EWIN, G. J., ERNO, B. P. şi HEPLER, L. G., Can. J. Chem., 59, nr. 20, 15 oct. 1981, . 2927—2933.

I.B.

Modificarea suprafeţei bioxidului de titan cu ajutorul aminelor alifatice şi structura straturilor de adsorbţie. În vederea îmbunătăţirii caracteristicilor particulelor bioxidului de titan utilizat ca pigment şi ca umplutură pentru polimeri, suprafaţa particulelor de TiO_2, se modifică prin tratare cu substanţe superficial active. S-a cercetat modificarea particulelor de rutil cu vapori de butilamină (BA) şi cu octadecilamină (ODA), din soluţie, stabilindu-se că adsorbţia grupelor amino din moleculele de BA şi ODA se face pe ioni de titan coordinativ nesaturaţi. Din datele experimentale privind adsorbţia vaporilor de benzen, metanol şi apă pe suprafaţa particulelor de rutil modificate, a fost determinată structura straturilor adsorbite de amine, în funcţie de lungimea catenei hidrocarbonate şi condiţiile de efectuare a tratamentului.

ISIRIKIAN, A. A., MIHAILOVA, S. S., POLUNINA, I. A. şi TOLSTAIA, S. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 11, noiem. 1981, p. 2452—2456.

G.G.

Studiu cinetic al schimbului ionului de nichel cu sodiu, calciu şi magneziu din pămînturi minerale. Cinetica schimbului ionic a fost studiată la temperaturi diferite, 16, 26, 36 şi 46°C, urmărindu-se în acelaşi timp şi mecanismul reacţiei. În acest mod s-a constatat că viteza globală a procesului este determinată de difuziunea ionică în filmul de lichid format la suprafaţa granulelor de pămînt mineral. Pentru fiecare temperatură de experimentare s-au determinat parametrii cinetici, coeficienţii de difuziune, timpul de schimb ionic şi energia de activare. Toate aceste valori au fost folosite pentru estimarea teoretică a schimbului ionului de Ni^{2+} pe suprafaţa pămîntului mineral.

BANSAL, O. P., GOYAL, R. N. şi SINGH, H., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 8, aug. 1981, p. 754—758.

I.B.

Folosirea proprietăţilor extreme în studii cinetice. Influenţa solventului asupra echilibrului şi a proprietăţilor cinetice ale unui sistem este de multe ori deosebit de mare, cînd unul dintre componente este apa. Deşi valorile $\Delta H°$ şi $T\Delta S°$ sînt în general constante în cazul hidrolizei acide sau bazice a esterilor, în cazul unui conţinut ridicat de apă, pot să apară totuşi şi valori extreme. Acestea conduc şi la valori extreme ale constantei vitezei de reacţie. Determinările cinetice experimentale privind acest fenomen au fost efectuate atît în cazul hidrolizei acide a acetatului de *terţ*-butil în amestecuri de apă—metanol şi apă—dimetilsulfoxid, cît şi în cazul hidrolizei alcaline a cianamidelor în prezenţă de etanol—apă.

RAKSHIT, S. C., DATTA, S. şi MUKHERJEE, B., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 8, aug. 1981, p. 750—753.

I.B.

Cinetica reducerii vanadiului cu furfurol. A fost studiată reducerea vanadiului pentavalent la vanadiu tetravalent cu furfurol în soluţii de acid sulfuric, în prezenţă de apă şi de acid acetic. A fost determinată experimental variaţia vitezei reacţiei de reducere cu concentraţiile vanadiului şi a furfurolului şi cu cantităţile de acid sulfuric, de acid acetic şi de săruri adăugate. S-a constatat că eficienţa reducătorului scade în ordinea tetrahidrofurfurol, furan, furfurol şi tetrahidrofuran. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele obţinute recent la oxidarea benzaldehidelor substituite în prezenţă de vanadiu pentavalent cu formare de acid benzoic.

VIRTANEN, P. O. I. şi PUUTIO, M., Finn. Chem Lett., nr. 5—6, 1981, p. 49—51.

I.B.

Modelarea proceselor în cazul unei activităţi variabile a catalizatorului. Se analizează principalele cauze care duc la modificarea activităţii catalizatorilor industriali, şi anume: 1) blocarea suprafeţei active cu produsele de reacţie; 2) interacţiunile chimice ale componentelor active ale catalizatorului din straturile superficiale ale catalizatorului; 3) schimbările structurale şi de fază datorită acţiunilor termice; 4) otrăvirea generală şi selectivă datorită impurităţilor din masa de reacţie. Se prezintă modul de efectuare al calculelor matematice, care permite modelarea proceselor catalitice, cu luarea în consideraţie a tuturor cauzelor care provoacă variaţia activităţii catalizatorului. Prin modelarea realizată, s-a ajuns la optimizarea funcţionării proceselor catalitice.

KUZNEŢOV, I. I. şi SLINIKO, M. G., Him. Prom., nr. 11, noiem. 1981, p. 643—650.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Concentrarea preliminară a microelementelor din apa de mare prin precipitare electrolitică cu hidroxid de magneziu. Determinarea directă a microelementelor conţinute în apa de mare este dificilă datorită sensibilităţii insuficiente a metodelor fizico-chimice de analiză. Pentru a mări concentraţia microelementelor cu două—patru ordine de mărime, proba de apă marină (2 l) se supune unei electrolize la o intensitate de 2A, timp de 20 minute. Se formează un precipitat de $Mg(OH)_2$ (circa 1 g), care include în el o mare parte din impurităţi: Astfel, gradul de concentrare a Cu, Zn, Ni, Fe, Co, Pb, Cd, Mn şi Au este de ordinul a 10^2—10^3, ceea ce permite determinarea lor analitică prin dizolvarea precipitatului format, urmată de aplicarea unei metode uzuale (absorbţie atomică, metode polarografice).

KOVARSKI, N. I., KOVEKOVDOVA, L. T., PRIAJEVSKAIA, I. S., ş.a. J. Analit. Him. 36, nr. 11, noiemb. 1982, p. 2264—2270.

G.G.

Determinarea calitativă a funcţiei hidrazidice. Se descrie o metodă rapidă pentru determinarea calitativă a funcţiei hidrazidice: în funcţie de valoarea *p*H-lui, hidrazidele reacţionează cu sărurile de cupru (II), rezultînd fie complecşi de cupru (,,) cristalini, fie o descompunere imediată, manifestată prin degajare de azot şi formare de oxid de cupru (I). Această reacţie s-a dovedit a fi deosebit de sensibilă, specifică şi poate fi utilizată pentru detectarea prin localizare în cromatografia pe strat subţire.

BELLINI, A. M. şi QUAGLIO, M. P., Boll. Chim. Farm. 120, nr. 9, sept. 1981, n. 537—543.

A.W.

Caracteristicile chimico-analitice şi procesul de extracţie al complecşilor de aluminiu, galiu şi indiu cu roşu de glicincrezol. S-a stabilit că roşul de glicincrezol (RGC) — 3,3'-di-(N-carboximetilaminometil)-*o*-crezolsulfoftaleina — formează în soluţii apoase complecşi coloraţi cu ionii Al^{3+}, Ga^{3+} şi In^{3+}. S-au determinat condiţiile optime de formare a acestor complecşi, precum şi compoziţia lor chimică. S-a stabilit că viteza de dezvoltare a coloraţiei complecşilor scade în seria In > Ga > Al şi depinde de aciditatea mediului. Introducînd în soluţie ioni acetat, se împiedică formarea compuşilor coloraţi de In şi Al. Condiţiile optime de extracţie se realizează folosind o soluţie de cloroform în acid α-bromoleic.

PEATNIŢKI, I. V. şi KOLOMIEŢ, L. L., Izv. Vissih Ucebn Zavad,. Him. i Him. Tehnol, 24, nr. 11, noiem. 1981, p. 1353—1367.

G.G

Formarea complecşilor ionilor lantanidelor cu 1-α-metil-β-(3,4-dihidroxifenil)-alanina şi determinarea analitică a lantanidelor. S-a cercetat prin metode spectrofotometrice şi fluorometrice formarea complecşilor ionilor lantanidelor (Ln) cu 1-α-metil-β (3,4-dihidroxifenil) — alanina (R), stabilindu-se că formarea acestora are loc în medii slab alcaline, la un raport Ln:R = 1:3. A fost pusă

la punct metoda pentru determinarea cantitativă a terbiului, Tb^{3+}, pînă la o limită inferioară a concentraţiei de 5.10^{-6}%. Eroarea standard a metodei este mai mică de 6,5%.

KRAVCENKO, T. B., BELTIUKOVA, S. V., POLUEKTOV, N. S. şi KONONENKO, L. I., J. Analit. Him., 36, nr. 11, noiem. 1981, p. 2138—2143.

G.G.

Influenţa piridinei asupra spectrelor RMN ale acizilor carboxilici. Au fost măsurate spectrele RMN ale unor acizi carboxilici, ale esterilor metilici corespunzători şi ale alcoolilor, în care grupa carboxilică a fost înlocuită cu gruparea CH_2OH. Pentru determinare au fost folosite soluţii de 5% în tetraclorură de carbon şi în piridină, temperatura fiind constantă, de 33,5°C. Efectul global al piridinei asupra deplasărilor protonilor scheletali ai acizilor a fost corelat cu suma efectelor parţiale ale acesteia asupra probelor de esteri şi de alcooli. Sînt prezentate structurile compuşilor studiaţi şi sînt comparate rezultatele obţinute.

KOLEHMAINEN, E. şi PAASIVIRTA, J., Finn. Chem. Lett., nr. 5—6, 1981, p. 67—71.

I.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea carburii de siliciu într-un reactor cu plasmă. În decursul ultimilor ani, reacţiile plasmochimice se aplică pentru sinteza compuşilor greu fuzibili, printre care se numără şi carburile greu fuzibile. Autorii au cercetat sinteza carburii de siliciu, SiC, într-un jet de plasmă de azot, la temperaturi pînă la 5500 K. Drept materii prime s-au utilizat nisipul cuarţos cu 98,4% Si şi drept sursă de carbon, propanul. S-a stabilit că sinteza SiC începe la temperatura de 2650 K, în urma reacţiei dintre siliciul aflat în stare de vapori cu acidul cianhidric şi acetilena, prezente în plasmă.

PERŞIN, V. D., GALEVSKI, G. V., KORNILOV, A. A. şi LAMIHOV, L. K., Izv. Vissih Ucebn Zavad.., Him. i Him. Tehnol., 24, nr. 11, noiemb. 1981, p. 1323—1326.

G.G.

Utilizarea analizei termice pentru studiul zeoliţilor A, X şi Y. Articolul reprezintă o trecere în revistă a literaturii (135 referinţe bibliografice), care arată că analiza termică este utilizată cu preponderenţă pentru urmărirea proceselor principale ce au loc la încălzirea zeoliţilor, ca deshidratarea, dehidroxilarea, amorfizarea şi transformările de faze. Aceste procese sînt direct legate de prepararea catalizatorilor zeolitici, de formarea centrilor activi pe suprafaţa lor, de găsirea condiţiilor optime de activare, de stabilitate şi regenerabilitate a proprietăţilor lor adsorbtive şi catalitice. În combinaţie cu alte metode fizico-chimice, termoanaliza furnizează informaţii asupra naturii aquocomplecşilor, a migrării şi localizării moleculelor de apă şi cationilor, a acţiunilor reciproce dintre cationi şi moleculele de apă, asupra naturii şi concentraţiei grupelor hidroxilice, asupra proprietăţilor adsorbtive, cît şi a stabilităţii termice. Clarificarea unor asemenea corelaţii şi a influenţării lor, prin compoziţia şi structura zeoliţilor, permite elaborarea bazelor ştiinţifice pentru prepararea şi utilizarea adsorbanţilor şi catalizatorilor pe bază de zeoliţi.

DIMITROV, CH., POPOVA, Z., MLADENOV, S., STEINBERG, K.H. şi SIEGEL, H., Z. Chem., 21, nr. 11, noiem. 1981, p. 387—394.

A.W.

Extracţia cobaltului şi a cuprului cu ajutorul pelargonatului de trialchilbenzilamoniu. Sărurile organice de compoziţia Z^+Y^-, în care Z^+ este un cation organic, iar Y^- — un anion organic, reprezintă a noua clasă de agenţi de extracţie cu ajutorul cărora se pot extrage o serie de compuşi anorganici din soluţii apoase. Autorii au cercetat proprietăţile de extracţie ale pelargonatului de trialchil (C_7 — C_9) — benzilamoniu în procesul de extracţie a sărurilor de cupru şi de cobalt şi au stabilit condiţiile optime de lucru. Din lucrări a rezultat posibilitatea purificării soluţiilor apoase de nichel şi de cupru de alte impurităţi metalice.

NAVTANOVICI, M. L. şi SENINA, N. N., J. Pricl. Him., 54, nr. 11, noiemb. 1981, p. 2 408—2 412

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţia de scindare oxidativă a indolilor 3-substituiţi catalizată de complexul CuCl—piridină sub oxigen. A fost studiată reacţia de scindare oxidativă a 3-metilindolului folosind săruri de cupru (II) drept catalizatori şi sub atmosferă de oxigen. Adăugarea de piridină este crucială. În cele mai bune condiţii de reacţie, rezultă 2-formamidoacetofenona, cu randament de 73—80%. În aceleaşi condiţii, 2,3-dimetilindolul este scindat oxidativ şi formează 2-acetamidoacetofenona, cu randament de 50%. De asemenea au fost supuşi unei scindări oxidative, catalizată de complexul CuCl-piridină, sub oxigen, următorii indoli 3-substituiţi: N-acetiltriptamina, metil-3-indolilacetat şi metil-2-acetamido-3- (3-indolil) propionat. Aceste reacţii au loc mai lent, iar ultimele două substraturi sînt scindate cu conversii relativ mici în comparaţie cu 3-metilindol. La tratarea 3-metilindolului cu exces de sare de cupru (II), cu adaos de piridină în soluţie de diclormetan, la temperatura camerei şi sub atmosferă de argon, are loc o slabă scindare a substratului, cu formare de 2-formamidoacetofenonă, cu randamente mici şi cu recuperarea unor cantităţi apreciabile de 3-metilindol iniţial. De aici rezultă că, în prezenţă sau în absenţă de oxigen, sărurile de cupru (II) sînt capabile să iniţieze scindarea selectivă a 3-metilindolului.

TSUJI, J., KEZUKA, H., TAKAYANAGI, H. şi YAMAMOTO, K., Bull. Chem. Soc. Japam., 54, nr. 8, aug. 1981, p. 2369—2373.

E.B.

Studii fizico-chimice, structurale şi analitice asupra fenticonazolului, un nou medicament cu proprietăţi antimicotice. Autorii au sintetizat o nouă substanţă cu proprietăţi antimicotice potenţiale, anume azotat-eterul α-(2,4-diclorfenil)-β,N-imidazoliletil-4-feniltiobenzilic (fenticonazol, Rec 15/1476, CAS 72479-26-6). Articolul se ocupă cu proprietăţile fizico-chimice ale fenticonazolului, lămurirea structurii sale şi metodele pentru detectarea şi determinarea impurităţilor potenţiale provenite din sinteză. De asemenea sînt consideraţi derivaţii de sulfoxid care se pot produce prin oxidarea fenticonazolului. Schematic se indică sinteza medicamentului şi impurităţile principale care pot proveni din sinteză.

TAJANA, A., SIBILIA, C., CAPPELLETTI, R., COVA, A. şi NARDI, D., Arzneim.-Forsch./Drug. Res., 31 (II) nr. 12, dec. 1981, p. 2127—2133.

E.B.

Reacţii ale compuşilor organici de staniu (II) cu compuşi carbonilici. Autorii au studiat reactivitatea unor compuşi de staniu (II), $Sn(OR)_2$, unde $R = (CH_3)_2\ NCH_2CH_2-$, C_2H_5-, $o\text{-}C_2H_5-OCOC_6H_4-$, $CH_3C=CHCOCH_3$ şi $CH_3C=CHCO_2C_2H_5$, cu diverşi compuşi carbonilici, ca: benzil, benzofenonă, benzaldehidă şi *p*-benzochinonă. S-a constatat că cu benzil şi cu *p*-benzochinonă rezultă compuşi de adiţie oxidativă, dar reacţia nu are loc cu benzofenonă şi cu benzaldehidă. Se pare că posibilitatea reacţiei de adiţie oxidativă a compuşilor de staniu (II) depinde în mare măsură de potenţialele de semiundă a compuşilor carbonilici.

WAKESHIMA, I. şi KIJIMA, I., Bull. Chem. Soc. Japan., 54, nr 8, aug. 1981, p. 2345—2347.

E.B.

Produsele de reacţie ale stirenului şi ale unor radicali cu 2,2-difenil-1-picrilhidrazina. Adăugarea de 2,2-difenil-1-picrilhidrazină la stiren, la 75°C, nu modifică decît în mică măsură cantităţile de 1,2-difenil-ciclobutan *cis* şi *trans* şi de 1,2,3,4-tetrahidro-1-fenilnaftalină, formate prin dimerizarea stirenului. În schimb, se obţine o cantitate mai redusă de 1-fenilnaftalină, o mărire considerabilă a 1,2-dihidro-l-fenilnaftalinei şi se elimină complet formarea trimerului stirenului. Difenilpicrilhidrazina interceptează dimerul stirenului, obţinut prin sinteză dien, pe măsură ce acesta se formează, dînd radicalul 1,2,3,4,-tetrahidro-4-fenil-1-naftil, care, în continuare, se trimerizează. Este prezentată schema completă a acestor reacţii şi structura compuşilor care se formează.

KOPECKY, K. R. şi HALL, M. C., Can. J. Chem., 59, nr. 21, 1 noiemb. 1981, p. 3095—3104.

I.B

Merostabilizarea ion-radicalilor, a tripleților și a biradicalilor. Comportarea stării excitate a tetrafeniletilenelor substituite. Experimental s-a determinat că potențialele de oxidare și de reducere a tetrafeniletilenelor substituite în poziția *para* cu radicali cian, metil și metoxi, corespund valorilor σ^+ și σ^-. Diferențele observate au fost atribuite merostabilizării. Natura stării excitate a acestor compuși a fost studiată prin fotochimie și spectroscopie. Randamentele cuantice ale fotoizomerizării directe *cis-trans* au permis determinarea mecanismului principal al dezintegrării stării excitate. De asemenea au fost evaluate energiile de triplet pe baza studiului calitativ a eficacității relative a izomerizării *cis-trans*.

LEIGH, W. J. și ARNOLD, D. R., Can. J. Chem., **59**, nr. 21, 1 noiemb. 1981, p. 3 061—3 075.

I.B.

Despre influența produselor principale de oxidare a Δ^5-sterolilor asupra stabilității la autooxidare a uleiului de floarea soarelui. S-a studiat influența a 0,15% din fracțiunile oxidate de Δ^5—sterol sau a amestecurilor lor asupra stabilității la autooxidare a uleiului de floarea soarelui. S-a stabilit că, efectul prooxidativ al derivaților de sterol oxidați se datorește în primul rînd acțiunii prooxidative comune a substanțelor avînd structura 6-hidroperoxi-4-en-3-onei, a 7α- și 7β-hidroxi-5-en-3β-olului. În timp ce produsele de oxidare mai puțin polare, cu structura 3,5-dien-7-onei, 4-en-3-onei și 4-en-3,6-dionei accentuează acțiunea prooxidativă, 7-ceto-derivații nu manifestă nici o influență în acest sens.

YANISHLIEVA, N., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **107 (54)**, nr. 19, 26 noiemb. 1981, p. 591—594.

A.W.

Derivați chinazolinici cu proprietăți fitoefectorice sau biocide. Pe baza a 315 referințe bibliografice se trec în revistă derivații chinazolinici biologic activi. Se insistă în mod deosebit asupra compușilor cu acțiuni asupra microorganismelor, respectiv a plantelor. Se constată că, în special în ultimele două decenii, au fost descoperiți numeroși asemenea derivați, dintre care unii au găsit utilizări practice. Rezultatele analizei cantitative a relației dintre structură și activitate duc la concluzia că, optimizarea tipurilor de structură existente pare promițătoare. De aceea, apare ca rațională testarea acestei clase de substanțe în privința altor efecte.

SÜSSE, M. și JOHNE, S., Z. Chem. **21**, nr. 12, dec. 1918, p. 431—442.

A. W.

Substituții funcționale pe molecule de insulină. După cum reiese din literatura prezentată (73 referințe bibliografice), posibilitățile de modificare la grupele amino și carboxilice ale insulinei au fost cercetate și în mare măsură epuizate, în timp ce aprofundarea posibilităților rezidente în funcțiile laterale mai necesită multe cercetări. Dar chiar și tipurile de compuși cunoscute oferă o voluminoasă serie de forme derivate reversibile și ireversibile ale insulinei, care pot fi utilizate drept bază chimică pentru căutarea unor forme active diferențiate ca proprietăți biologice, pentru studii aprofundate de conformație, în special privind raporturile unor anumite grupe funcționale, precum și pentru cercetări biochimice asupra capacității de legare a receptorilor, respectiv a metabolismului hormonului.

LOSSE, G. și MÖTZLER, G., Z. Chem., **21** nr. 11 noiem. 1981, p. 394—403.

A.W.

Influențarea sintezei prostaglandinei prin derivați ai hidroxi-1,4- naftochinonei. 2. Studii pe i,4-naftochinone. Numeroase flavoide inhibă sintetaza prostaglandinei (ciclooxigenaza). Autorii au constatat că toate flavoidele care au o structură dihidroxi în inelul A sau B flavonoidic inhibează sintetaza prostaglandinei, independent de structura eterociclului. Autorii au urmărit în continuare inhibarea reacției ciclooxigenazei la formarea prostaglandinei din măduva de șobolani, in vitro, de către derivați ai 1,4-naftochinonei. Din cercetările structură—activitate a rezultat o corelație între proprietățile chimice (hidroxi-oxo-structură într-un schelet plan de moleculă) și parametrii fizico-chimici (polaritate și aciditate). S-a constatat că toate 2-hidroxi-1,4-naftochinone, cu excepția 2-hidroxi-3-metil-1,4-naftochinona, sînt activatori moderați de enzimă, pe cînd 3-hidroxiflavonele (flavonolii) analogi în ceea ce privește caracterul hidroxi-oxo-structural vicinal, în concentrații echimoleculare, sînt inhibitori puternici ale sintetazei prostaglandinei. Cel mai potent compus este, însă, 2-etil-5-hidroxi-1,4-naftochinona.

WURM, G. și BAUMANN, J., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **31 (II)**, nr. 10, oct. 1981, p. 1673—1677.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Reprezentarea graficului Gilliland cu ajutorul unei ecuații. Corelația lui Gilliland a rației de reflux cu numărul de echilibre se folosește deseori pentru rezolvarea simplificată a problemelor de distilare a amestecurilor multicomponente. În abscisă se reprezintă $X=(R-R_{min})/(R+1)$, în care R este rația de reflux cu care se operează coloana, iar R_{min} este rația de reflux minimă, corespunzătoare unui număr infinit de trepte. În ordonată se reprezintă valoarea parametrului $Y=(N-N_{min})/(N+1)$, în care N este numărul total de trepte teoretice, iar N_{min} numărul de trepte corespunzător refluxului total. Pentru aplicarea mai ușoară pe calculatoare electronice s-a propus relația: $Y=1-\exp(1{,}49+0{,}315X-1{,}805/X^{0.1})$. Sînt comparate rezultatele obținute cu diferite metode din literatură și s-a constatat că ecuația propusă dă rezultate foarte bune.

CHANG, H. Y., Hydroc. Process., **60**, nr. 10, oct. 1981, p. 146.

I.B.

Cinetica sorbției pe granule individuale de adsorbant și în straturi de adsorbant. Recuperarea vaporilor solvenților organici din gaze reziduale reprezintă o problemă actuală din diferite motive cum ar fi protecția mediului înconjurător și micșorarea costurilor de producție. În acest scop, în majoritatea cazurilor se folosesc adsorbere cu umplutură de cărbune activ. Pentru caracterizarea absorberelor cu privire la viteza lor de saturare se pot folosi date experimentale și pentru interpretarea lor se folosesc relații teoretice. Deosebită importanță au metodele care permit măsurarea sorbției pe o granulă individuală. Este uzual să se considere în primă aproximație următoarele trei etape: transferul de materie în stratul limită; difuziunea adsorbtivului în sistemul de pori; sorbția pe suprafața internă a adsorbantului. Pentru stabilirea vitezei de sorbție se propune o relație care are și o însemnătate practică că se poate elabora și o metodă experimentală adecvată pentru măsurarea directă a vitezei de sorbție. Au fost efectuate experiențe și cu o balanță de sorbție. Folosind modele matematice ale sorbției s-au putut stabili cu ajutorul unui computer cei mai importanți parametri ai sorbției. Se arată că, pe baza datelor de literatură și a celor obținute de autori, rezultatele obținute în cazul granulelor individuale de adsorbant pot fi aplicate în mare măsură și la straturi de granule.

VARGA, K., NÉMETH, J. și FEJES, P. Chem. Tech. (Leipzig), **33**, nr. 10, oct. 1981, p. 514—518.

E.B.

Analiza matematică a sistemului „absorber de fracționare—coloană de rectificare". Una dintre problemele importante a proiectării automatizate a diferitelor sisteme de separare din tehnologia chimică a constituit proiectarea lor optimă, respectiv determinarea valorilor optime ale parametrilor constructivi și ale regimului de lucru al aparatelor cuprinse în sistem. Se prezintă o analiză matematică a sistemului format dintr-un absorber de fracționare și o coloană de rectificare și se propune un model optim de funcționare al sistemului, care se poate utiliza în proiectarea tehnologică.

VILKOV, G. G., BALUNOV, A. I. și VASILIEV, M. M., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavod., Him. i Him. Tehnol., **24**, nr. 11, noiemb. 1981, p. 1441—1445.

G.G.

Distilare, absorbţie, extracţie — Mai există sarcini pentru cercetare ? De cînd ingineria chimică s-a introdus în învăţămînt şi cercetare, procedeele separării substanţelor pe cale termică au devenit subiectul cercetării ştiinţifice. Aşa se explică răspîndirea largă şi marea însemnătate a acestor procedee în industria chimică şi cea petrochimică. Totuşi, mai există o serie de greutăţi şi probleme de care se loveşte inginerul chimist. Pe baza unui plan stabilit, care cuprinde probleme legate de proiectarea unui procedeu; alegerea şi optimizarea procedeului; alegerea şi optimizarea aparaturii, autorii tratează unele aspecte actuale legate de descompunerea pe cale termică a unor amestecuri de substanţe. În primul rînd arată că între proprietăţile substanţelor, necesare pentru proiectarea şi calcularea unui procedeu de separare, trebuie să se ţină seamă în primul rînd de echilibrele de faze vapori/lichid şi lichid/lichid. Cînd echilibrele de faze sînt cunoscute, încep calcularea şi optimizarea procedeului, domeniu care nu ridică probleme. Însă la dimensionarea unor aparate de contact gaz/lichid pentru rectificare, absorbţie şi desorbţie trebuie să se creeze, printr-o dimensionare de dinamica fluidelor, premizele unei cît mai bune separări. Atenţie deosebită trebuie acordată şi transportului de materiale.

MOLZAHN, M. şi WOLF, D., Chem. -Ing.-Tech., 53, nr. 10, oct. 1981, p. 768—780.

E.B.

Granularea în pat fluidizat — Optimizarea procedeului cu ajutorul design-ului factorial. La granularea în pat fluidizat, pulberea care trebuie granulată este amestecată în curent de aer, apoi, în vîrtej de aer, este stropită cu lichidul de granulare şi granularul rezultat este uscat. Proprietăţile fizico-mecanice ale granulatelor obţinute în pat fluidizat sînt influenţate de o serie de factori, dintre care, în articol, sînt discutaţi următorii trei: liantul; concentraţia lichidului de granulare; viteza de stopire, respectiv influenţa lor asupra mărimii particulelor, distribuţiei mărimii particulelor, procentului de particule fine, comportării la curgere, friabilităţii şi durităţii granulatelor. Pentru cercetarea problemei cît se poate mai economic şi pentru a observa influenţa diferiţilor factori nu numai individuli ci şi împreună, s-a ales design-ul factorial drept metodă de proiectare experimentală. Cea mai simplă formă a acestei metode este design-ul 2^3 cînd trei factori sînt cercetaţi pe două nivele diferite. Rezultatele au arătat că liantul, concentraţia lichidului de granulare şi viteza de stropire au influenţe individuale sau interacţiuni asupra următoarelor proprietăţi ale granulatelor: mărimea particulelor, densitatea, proprietăţile de curgere (viteza de curgere prin orificii) şi duritatea, respectiv friabilitatea.

SILVA KOKOVA El-Arini, Pharm. Ind. 43, nr. 7, iul. 1981 p. 674—679.

E.B.

Metode şi stadiul actual de cunoştinţe pentru proiectări la amestecarea de solide. Articolul se ocupă cu amestecarea unor solide uscate. Proiectarea unor procese de amestecare de solide sînt încă legate de mari nesiguranţe. Cauza constă în comportarea complexă şi legată de o serie de parametrii a solidelor. Încercări pe scară mică dau într-adevăr o serie de indicaţii folositoare, dar nu rezolvă problema trecerii pe scară industrială. Chiar dacă există o serie de date obţinute prin experienţă, ele nu sînt publicate, astfel încît încercările efectuate cu cantităţi mari de materiale sînt legate de cheltuieli însemnate. În articol sînt descrise greutăţile întîmpinate la descrierea comportării materialelor şi stadiul actual de cunoştinţe necesare proiectării în ceea ce priveşte timpul de amestecare şi capacitatea la diferite procedee. Sînt caracterizate pe scurt o serie de metode şi procedee, mai ales cele legate de amestecarea în pat fluidizat şi amestecarea prin rostogolire pneumatică.

MÜLLER, W. Chem. Ing.-Tech., 53, nr. 11, noiemb. 1981, p. 831—844.

E.B.

Bazele fizico-chimice ale procesului de separare a amestecurilor prin topire fracţionată. Topirea fracţionată se aplică în ultima perioadă frecvent pentru separarea şi purificarea unor produse, ca: naftalină, benzen, paradiclorbenzen ş.a. Procedeul se aplică în următoarele variante: o singură topire fracţionată; topiri fracţionate succesive; topiri fracţionate în trepte; topiri fracţionate în contracurent; topiri fracţionate cu folosirea solvenţilor. Se descrie modul de lucru pentru toate variantele arătate, scoţîndu-se în evidenţă avantajele noului procedeu de separare şi purificare.

GHELPERIN, N. I. şi NOSOV, G. A., Him. Prom., nr. 11, noiemb. 1981 p. 679—682.

G.G.

Mari economii de energie la procese de uscare. Dată fiind creşterea preţului de energie, se impune combinarea instalaţiei de uscare prin pulverizare cu alte tipuri de uscare sau de recuperare a căldurii. Acolo unde o permite produsul, o parte din apă se poate îndepărta mecanic şi nu termic, după care poate urma uscarea într-o instalaţie modernă continuă. Exemplele arată că investiţiile necesare pentru economisirea de energie se amortizează rapid, în special la instalaţiile mari, unde necesarul de energie reprezintă în 20 de ani, 75—80% din cheltuieli. La instalaţiile mai mici, unde consumul de energie constituie doar o jumătate din cheltuielile de producţie, se caută ca, prin componenţi consumatori de mai puţină energie, printr-o utilizare mai avansată a energiei cheltuite şi prin aparate mai bine adaptate cerinţelor calitative şi ale economicităţii, uscarea prin pulverizare să rămînă rentabilă în ciuda scumpirii preţului energiei.

NIELSEN, B., Chem. Ind., 144 (XXXIII), nr. 12, dec. 1981, p. 796—800.

A.W.

Reducerea conţinutului de cristale fine obţinute în cristalizatoarele discontinue, prin tratarea termică a suspensiei. S-a stabilit prin calcule teoretice şi ulterior s-a confirmat experimental posibilitatea îmbunătăţirii parametrilor procesului de filtrare şi a caracteristicilor cristalelor obţinute din cristalizoarele cu funcţionare discontinuă. Modificarea condiţiilor de cristalizare a fost realizată prin reîncălzirea suspensiei obţinute din cristalizator, în vederea dizolvării fracţiei fine, urmată de o nouă răcire, în vederea obţinerii unor cristale cu o granulaţie determinată. Schema de lucru propusă a fost verificată în procesele de cristalizare ale K_2SO_4 şi $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

ZÁČEK, S., KAREL, M. şi NYVLT, J., Chem. Prum., 31, nr. 11, noiemb. 1981, p. 574—578.

G. G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Nu numai masă, ci şi calitate prin umpluturi anorganice. 1. Carbonaţi. Umpluturile nu sînt numai diluanţi ieftini servind pentru mărirea greutăţii şi a volumului unor produse mai scumpe, în care se introduc, ci trebuie să contribuie şi la ameliorarea caracteristicilor tehnice ale acestor produse, cum sînt duritatea, rezistenţa şi elasticitatea. Această constatare este valabilă atît pentru materialele sintetice, cît şi pentru cele minerale, care sînt disponibile în cantităţi practic, adesea nelimitate. Articolul trece în revistă principalele utilizări, ca umplutură, ale carbonatului de calciu şi ale dolomitei, indicîndu-se cantităţile produse, consumate şi exportate, calităţile pe care trebuie să le îndeplinească pentru diferitele utilizări; se insistă asupra folosirii materialelor menţionate în industria hîrtiei, a vopselelor, a maselor plastice şi a cauciucului. În încheiere se menţionează principalii producători de carbonat de calciu din S.U.A., Europa, în general, şi R.F.G. în particular.

ROHE, D., Chem. Ind., 104 (XXXIII), nr. 12, dec. 1981, p. 769—772.

A. W.

Descompunerea minereurilor de zirconiu cu adaos de dolomită. Față de procedeul clasic de descompunere a compușilor de zirconiu (în special a silicatului de zirconiu, $ZrSiO_4$) prin sinterizare cu calcar, s-a propus un procedeu îmbunătățit, bazat pe sinterizare cu calcar cu adaos de dolomită. Procesul de sinterizare s-a efectuat la temperatura de 1200°C, conform reacției:

$$2\,ZrSiO_4 + 4CaCO_3 + CaCO_3.MgCO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,CaZrO_3 + 3\,CaO.MgO.\,2SiO_2$$

Prin lesierea sinterelor obținute cu soluții de 45 g/l HCl, la temperatura de 40—42°C, s-au realizat randamente de lesiere a SiO_2 din sinter de 92—96%, rămînînd un reziduu format practic total din $CaZrO_3$, care s-a supus prelucrării cu acid concentrat. În modul acesta, prin adăugare de dolomită, se îmbunătățește tehnologia de atac a silicatului de zirconiu.

POLETAEV, I. F., SMUROVA, T. V. și KRASNENKOVA, L. V., Țvet. Metalli, nr. 11, noiemb. 1981, p. 24—26.

G.G.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Cu privire la separarea și valorificarea gazelor reziduale acide din industria îngrășămintelor cu fosfor. La dezagregarea fosfaților apatitici bruți, cu acizi minerali rezultă ca produse secundare HF și SiF_4, în raport determinat de conținutul de SiO_2 din fosfați bruți. Îndepărtarea acestor gaze este necesară întrucît fluorul manifestă o puternică acțiune fitotoxică. Dar și la granularea îngrășămintelor cu fosfor, în special în etapa de uscare, rezultă HF și SiF_4, în concentrații mult mai mici, funcție de conținutul de umiditate a îngrășămîntului și de condițiile de uscare. La acestea se mai adaugă și SO_2 provenit din gazul de uscare. Scopul cercetărilor autorilor a fost îmbogățirea substanțelor dăunătoare în gazul rezidual și valorificarea componentelor acide din acest gaz (HF, SiF_4, S_{O_2}, SO_3). Deși îndepărtarea componentelor acide din gaze reziduale se poate realiza printr-o spălare în mediu alcalin, intervin probleme de costuri de materii prime și de depozitare. Adecvați pentru absorbția unor gaze acide s-au dovedit suspensiile de fosfați bruți sau de fosfat brut — fosfat Thomas. Componentele acide din gazele reziduale sînt folosite pentru dezagregarea fosfatului brut, iar suspensia de absorbție rezultată servește drept lichid de granulare pentru îngrășămînt.

PAUDERT, R., HARENZ, H. și AUERBACH, J., Chem. Tech. (Leipzig) 33, nr. 10, oct. 1981, p. 512—513.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Reactoare de fermentare de mare capacitate pentru producerea proteinelor furajere din etanol sintetic. Se analizează, comparativ, avantajele ce se obțin prin utilizarea diferitelor tipuri de reactoare de fermentare în industria proceselor microbiene, în particular — în producerea proteinelor din alcool etilic. Se dau bazele de calcul generale pentru reactoarele de fermentare cu agitare mecanică, hidraulică și pneumatică și se arată că pentru cazul unor reactoare mari, se recomandă răcirea biomasei folosind răcitoare cu disc. În prezent, se proiectează în mod curent reactoare de fermentare cu volumul de 200 m^3, urmînd ca în viitor să se mărească capacitatea acestora pînă la 1000 m^3.

KVASNIČKA, J., SLÁMA, V. și PEŠL. L., Ropa Uhle, 23, nr. 9, sept. 1981, p. 524—529.

G.G.

Lecitina — utilizări tehnice. Pentru utilizarea tehnică a lecitinei brute din soia sînt indicate numai tipuri modificate. Un domeniu de utilizare consacrat este cel al vopselelor și lacurilor, în care scopuri se utilizează lecitine brute transparente, ușor colorate. Pentru gresarea pieilor și prelucrarea textilelor este indicată o lecitină brută hidroxilată. Industria cosmetică nu a „descoperit" încă lecitina, cu toate că, datorită proprietăților sale funcționale în fiziologia pielei, anumite tipuri de lecitină ar putea fi utilizate ca ingrediente în produse cosmetice și de toaletă. Numai unele lecitine modificate ar putea fi utile în cosmetică, cum sînt fracțiunile de lecitină, produse rafinate hidroxilate, lecitine pure degresate și reuleiate. Proprietățile frecvent discutate insecticide și fungicide ale lecitinei brute sînt îndoielnice. Numeroase alte propuneri de utilizare sînt nerealistice.

SIETZ. F. G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107 (77), nr. 20, 10 dec. 1981, p.629—631.

A.W.

Cristalele lichide. Se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale materialelor folosite în fabricarea cristalelor lichide și se expun unele aspecte teoretice ale problemei. Se arată principalele căi de sinteză folosite pentru obținerea diferitelor categorii de cristale lichide (compuși carbociclici și heterociclici). În general, materialele folosite drept cristale lichide constituie amestecuri din mai multe componente (pînă la zece), făcînd parte din aceeași clasă de compuși chimici (de exemplu, azometine, cianobifenili ș.a.). Se descriu caracteristicile unor categorii de cristale lichide fabricate în U.R.S.S.

TITOV, V. V., BLINOV, L. M. și KOVȘEV, E. I., Him., Prom., nr. 10, oct., 1981, p. 620—623.

G.G.

Un nou tip de coloranți — cubogenii. În legătură cu necesitatea asimilării unor noi coloranți cu caracteristici superioare pentru fibrele celulozice, în ultimul deceniu a fost descoperită o nouă grupă de coloranți, denumiți cubogeni. Obținerea noilor coloranți se bazează pe reducerea, în mediu apos alcalin a diimidelor, di- (benzimidazolilor) și a derivaților asimetrici ai acidului 1,1'-binaftil-4,4', 5,5', 8,8'-hexacarboxilic pînă la derivații corespunzători ai acidului 3,4,9, 10-perilentetra-carboxilic. Reacția se caracterizează prin condiții de lucru blînde: temperatura 85—100°C, durată — circa 5 minute, mediul — slab alcalin, consum redus de reducător, randament aproape cantitativ.

DOKUNIHIN, N. S., VOROJȚOV, G. N., ALEKSEEV, V. I. ș.a., Him. Prom., nr. 10, oct. 1981, p. 592—595.

G.G.

MEDICAMENTE

Modificarea proprietăților fizice și biofarmaceutice ale substanțelor medicamentoase prin uscare prin pulverizare. Prin uscarea prin pulverizare a preparatelor lichide are loc o creștere neobișnuită a suprafeței, astfel încît umiditatea produsului scade extrem de rapid. S-a dovedit recent că, printr-un proces de uscare prin pulverizare atît de rapid, substanțe cristaline, ca digitoxina și digoxina, nu cristalizează, ci dau în anumite condiții particule izotrope, amorfe la raze X și avînd forma unor sfere goale. Stabilitatea fizică a acestor produse depinde de substanța respectivă. La obținerea unor preparate compuse din substanțe active greu solubile în apă, inițial cristaline, înglobate într-un polimer, rezultă în majoritatea cazurilor, sub o anumită concentrație a substanței active, soluții solide, în care medicamentul este dispersat la nivel molecular. În articol se descrie o aparatură pentru obținerea unor cantități mici de produse uscate prin pulverizare, după care se tratează avantajele realizate prin acest procedeu și anume, creșterea solubilității și formarea unor soluții suprasaturate, ceea ce are o acțiune favorabilă la administrarea perorală. Se caracterizează un produs uscat prin pulverizare de 50% griseofulvină în metilceluloză și se relatează despre cercetările in vivo care demonstrează disponibilitatea biologică mărită a acestuia.

NÜRNBERG, E. și KRIEGER, M., Chem. Ind., 104 (XXXIII), nr. 12, dec. 1981, p. 794—796.

A.W.

Studiul influenței unor pigmenți și culori asupra fotosensibilității Nifedipinei în capsulele de gelatină moi. Nifedipina este un agent farmacoterapeutic coronar foarte eficient. În articol se studiază problemele legate de fotosensibilitatea acestei substanțe și astfel, de formularea farma-

ceutică. Autorii au expus luminei de zi o soluţie de Nifedipină (fără protecţie) şi alte soluţii de Nifedipină protejate printr-o peliculă gelatinoasă, la care s-au adăugat unii pigmenţi şi culori, după care au urmărit procentajul de degradare. Testul a fost repetat pe capsule de gelatină moi, conţinînd aceleaşi soluţii. Pe ambele căi s-a ajuns la aceleaşi concluzii: Nifedipina fără protecţie prezintă o degradare puternică; cea protejată printr-o peliculă gelatinoasă conţinînd TiO_2 prezintă o degradare sensibilă, iar cea protejată printr-o peliculă conţinînd A 110+ TiO_2 rămîne nealterată chiar după o expunere de o lună. Analizele au fost efectuate prin HPLC (cromatografie lichidă la înaltă presiune) şi TLC (cromatografie în strat subţire). Datele obţinute scot în evidenţă importanţa culorilor în formularea farmaceutică finală.

BINDA, M. L. şi DONDI, G., Boll. Chim. Farm., **120**, nr. 9, sept. 1981, p. 544—551.

A.W.

Posibilităţi de introducere de produse galactomanice pentru tabletare. 3. Dezvoltarea unui produs care se poate tableta bine. Cercetări anterioare au arătat că produsele galactomanice cu masă moleculară medie de circa 600 000 sînt auxiliari preţioşi avînd acţiune de dezagregare şi, în doze mai mari, de retardizare. Calităţile industriale au însă dezavantaje cu privire la capacitatea de curgere şi de tabletare. Autorii au ales un tip de produs galactomanic, anume GM 90, în vederea îmbunătăţirii calităţilor sale. Noul produs, GM 100, are aceeaşi structură de bază şi acelaşi indice de cristalinitate ca produsul GM 90, dar este superior în ceea ce priveşte rezistenţa la rupere şi la abraziune precum şi în ceea ce priveşte unitatea de masă. Sînt indicate, pentru comparaţie, o serie de valori obţinute experimental.

NÜRNBERG, E. şi BLEIMÜLLER,G., Pharm. Ind., **43**, nr. 7, iul. 1981, p. 672—674.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Noi cercetări pe răşini alchidice diluabile cu apă şi care se usucă la aer. În cercetările anterioare, autorii au putut stabili cauzele pentru care materiile prime pentru lacuri care se usucă la aer şi pot fi diluate cu apă, la îmbătrînire se îngălbenesc. Asemenea răşini alchidice conţin de obicei amine terţiare volatile ca agenţi de neutralizare. La uscarea oxidativă, din acizii graşi se formează hidroperoxizi sau peroxizi care promovează reticularea peliculei de lac. Totodată, însă, mai mult de 50% din aminele folosite pentru neutralizare sînt legate chimic şi conduc la îngălbenirea la îmbătrînire. De asemenea s-a constatat că apa folosită ca solvent acceptă în unitate de timp mai mult oxigen decît sistemele corespunzătoare lipsite de apă. Ca urmare s-a recurs la noi sisteme de lianţi solubili în apă pentru lacuri care se usucă la aer. Acestea sînt răşini alchidice pe bază de poliesteri de acid ftalic—pentaeritrită ai unor acizi graşi cu duble legături conjugate, care există sub formă de săruri oniu ale semiesterilor acidului hexahidroftalic. Aceste noi sisteme de lianţi împiedică puternic îngălbenirea la îmbătrînire, chiar în prezenţă de acizi graşi sicativanţi şi de amine. Cercetările au fost efectuate cu patru răşini alchidice diferite şi cu lianţi de aceeaşi compoziţie, dar cu anumite modificări. Se discută pierderea de amină în timpul uscării oxidative la aer, acceptarea de oxigen în timpul uscării, apariţia îngălbenirii din cauza uscării la aer. Proprietăţile noilor sisteme de lianţi sînt ilustrate prin exemple de aplicaţii în industrie.

DHEIN, R., POHL, H. U. şi SCHOEPS, J., Farbe Lack, **87**, nr. 9, sept. 1981, p. 747—743.

E.B.

Dozarea liantului. Date fundamentale după sistemul „suprafeţei umectabile relativ". Practica a arătat că baza cea mai precisă de calcularea valorilor reale pentru punctul critic de umectare este cifra de ulei. Pentru dozarea liantului folosind punctul critic de umectare (m^2/cm^3) la pigmenţi individuali sau al punctului critic mediu de umectare la amestecuri de pigmenţi şi/sau materiale de umplutură există o serie de relaţii. Este bine, însă, ca, pe lîngă cifra de ulei, la aplicarea valorilor critice de umectare pentru dozarea lianţilor din compoziţiile diverselor acoperiri cu pigment să se ţină seamă şi de raporturile volumice specifice ale solidelor care trebuie umectate. Posibilităţile indicate pentru determinarea punctului critic de umectare din cifra de ulei s-au dovedit cu bună aplicabilitate în practică şi permit stabilirea dirijată a unor serii de proprietăţi ale unor materiale de acoperire. Metoda economiseşte timp şi ca urmare reprezintă un valoros instrument pentru un lucru raţional în laboratoare de dezvoltare.

DITTRICH, K., Farbe Lack, **87**, nr. 8, aug. 1981, p. 655—657.

E.B.

PETROL—PETROCHIMIE

Fabricarea de materii prime pentru detergenţi prin hidrocarboximetilare. Hidrocarboximetilarea este un proces nou, prin care se obţin materii prime pentru fabricarea detergenţilor. Procesul utilizează materii prime ieftine (parafine) şi se caracterizează printr-un grad avansat de folosire a acestora. Produsele de reacţie obţinute, cu o tehnologie asemănătoare proceselor oxo, sînt constituite în principal (75%) din compuşi cu structură normală şi există posibilitatea de obţinere atît a alcoolilor, cît şi a acizilor graşi şi a aminelor. În prezent, mai mult de 80% din cantitatea de alcooli folosită pentru fabricarea detergenţilor, care au 12 pînă la 14 sau 15 atomi de carbon în moleculă, se obţin prin metode petrochimice. Costurile de fabricaţie pot fi reduse substanţial prin cuplarea acestei instalaţii cu alte procese.

HOFMANN, P. şi MULLER, W.H.E., Hydroc. Process., **60**, nr. 10, oct. 1981, p. 151—157.

I.B.

Considerente economice privind prelucrarea uleiurilor uzate prin extracţie cu gaze supracritice. Gazele supracritice cîştigă tot mai mult teren ca solvenţi în procesele de extracţie pentru separarea amestecurilor de substanţe organice. Extracţia cu gaze supracritice se bazează pe solubilitatea ridicată a multor substanţe greu volatile în gazele avînd densitatea ridicată la punctul critic. Cu ajutorul unei instalaţii experimentale discutate în articol, s-a cercetat în ce măsură extracţia cu gaze supracritice urmată de o tratare cu acid sulfuric ar putea constitui o soluţionare a problemei prelucrării uleiurilor uzate în lubrifianţi recuperabili. Cercetările au arătat că procedeul analizat poate fi economic în actualul stadiu al cunoştinţelor. Pe viitor se poate conta pe renunţarea la tratamentul ulterior cu acid sulfuric. Aceasta ar permite valorificarea aditivilor existenţi în produsul rafinat şi ar mări considerabil economicitatea procedeului. Nu trebuie uitat, însă, că analizele tehnico-economice efectuate au la bază doar experimentări la scară de laborator şi că ridicarea la scară cu un factor de 1000 implică un anumit risc. Date de proiectare şi economice mai exacte se vor putea obţine numai dintr-o instalaţie pilot.

COENEN, H. şi RINZA, P., Chem. Ind., **104 (XXXIII)** nr. 12, dec. 1981, p. 801—805.

A.W.

COROZIUNE

Despre comportarea electrochimică a titanului şi a aliajului de titan—paladiu Ti—Pd 0,2 în soluţii tehnice de acid clorhidric. Comportarea din titlu a fost studiată în special în prezenţă de acid tioglicolic, acid ditiodiglicolic, cît şi de concentraţii mari de NaCl şi $NaHSO_4$, la 25°C, 90°C şi la temperatura de fierbere. În soluţiile de acid clorhidric, acidul tioglicolic s-a comportat ca un inhibitor al coroziunii materialelor din Ti. Această acţiune se bazează, probabil, pe o frînare prin adsorbţie a procesului anodic, iar în cazul aliajului de Ti-Pd, pe o cataliză suplimentară a procesului catodic al descărcării ionilor de hidrogen. Ionii de sulfat s-au dovedit a fi stimulatori de coroziune, ceea ce se explică prin dizolvarea cu formare de complecşi a stratului acoperitor oxidic, urmată de activarea procesului anodic. Acidul ditio-

diglicolic are o acţiune de stimulare a coroziunii numai faţă de aliajul de Ti-Pd. Aceasta se explică prin adsorbţia acidului ditiodiglicolic pe segmenţii de Pd ai suprafeţei metalice, ceea ce determină o frînare a procesului catodic de reducere a ionilor H+ necesar menţinerii stării pasive. Ionii de titanil au o acţiune de pasivare. Ei se pot forma în cursul expunerii epruvetei la soluţiile clorhidrice, prin oxidarea ionilor Ti^{3+} formaţi în cursul procesului de dizolvare. Curbele potenţiodinamice de densitate de curent—potenţial arată că aliajul de Ti-Pd este pasiv în soluţiile clorhidrice de 5% la temperatura camerei, dar că nu se pasivează complet la 90°C. Se indică criterii de utilizare a materialelor pe bază de Ti pentru soluţiile tehnice, clorhidrice de 3% şi 5%.

MENDOW, E., SIEGFRIED, M. şi REINHARD, G., Korrosion, **12**, nr. 6, 1981, p. 275—286.

A.W.

Despre coroziunea suporţilor de masă din Pb-Sb-(As) în acumulatoarele de plumb, sub acţiunea masei active. S-a studiat coroziunea unor aliaje de Pb-Sb-(As) acoperite cu mase active din dioxid de plumb de diferite modificaţii. Coroziunea creşte cu conţinutul de Sb. Influenţa As nu a putut fi pusă în evidenţă. Coroziunea creşte cu conţinutul de β-PbO_2 al masei active. Aceasta se poate datora atît masei active, cît şi stratului de coroziune crescut paralel cu masa activă, în cursul procesului de formare. Stratul de coroziune are două părţi. Partea dinspre masa activă rezultă în timpul procesului de formare şi grosimea lui rămîne constantă în cursul supraîncărcării ulterioare. Partea cealaltă, dinspre aliaj, se formează în timpul supraîncărcării şi creşte continuu spre interior în perioada polarizării. Urmează de aici că reacţia corpurilor solide poate avea loc numai prin migrarea compuşilor cu oxigen.

MALIKOVIČ-PAVLOVIČ, M. GARCHE, J. WESENER, K. şi DOROSLOVAČKI, I., Korrosion, **12**, nr. 6, 1981, p. 263—274.

A.W.

APE REZIDUALE

Biologia formării metanului. Pretutindeni în natură unde un material organic este degradat microbian în condiţii anaerobe, adică în absenţă de oxigen, sulfat şi azotat, rezultă metan. Capacitatea bacteriilor anaerobe să degradeze substanţe organice la metan şi bioxid de carbon (biogaz) este aplicată pe scară industrială la stabilizarea nămolului rezultat în diferite etape ale purificării apelor reziduale. La degradare, diferite combinaţii organice, la acizi, alcooli, hidrogen şi bioxid de carbon sînt degradate de o grupă de microorganisme. O altă grupă de microorganisme transformă apoi aceşti acizi, alcooli etc. la acid acetic, hidrogen şi bioxid de carbon, care apoi sînt degradaţi de ultima grupă, grupa bacteriilor metanice, la metan şi bioxid de carbon. Cercetările au arătat că practic toate combinaţiile organice, chiar cele aromatice pot fi degradate de bacterii pînă la biogaz. Numai puţine substanţe, cum sînt hidrocarburile saturate, lignina, eterul şi cîteva materiale plastice sînt degradate numai foarte lent sau chiar de loc de bacterii anaerobe. Duratele relativ mari de înmulţire şi randamentele relativ mici în celule ale bacteriilor acetogene şi metanogene arată că în practică la purificarea anaerobă a unor ape foarte impurificate cu substanţe organice, în procedeu continuu, trebuie să se decupleze durata de menţinere a fazei lichide de durata de menţinere a biomasei bacteriene, prin reţinerea sau recircularea acesteia din urmă.

SAHM. H., Chem.-Ing.-Tech., **53**, nr. 11, noiemb. 1981, p. 854—863.

E.B.

Aplicarea şi ingineria purificării anaerobe a apelor reziduale. Purificarea anaerobă a apelor reziduale este aplicată pentru stabilizarea nămolului de ape reziduale dar şi pentru purificarea unor ape foarte impurificate cu substanţe organice provenite din întreprinderile industriilor alimentare şi a unor întreprinderi cu profil special. La degradarea anaerobă participă cel puţin trei grupe diferite de bacterii care se găsesc într-o strînsă simbioză şi au faze proprii de degradare. De însemnătate este faptul că bacteriile care formează acetat şi metan, în strînsă simbioză spaţială, realizează cele mai bune degradări. În ultimul timp s-a construit o serie de instalaţii anaerobe după diferite procese şi reactoare, obţinîndu-se bune rezultate. Unele din instalaţiile deosebit de interesante sînt prezentate în articol.

SIXT, H., Chem.-Ing.-Tech., **53**, nr. 11, noiemb. 1981, p. 844—849.

E.B.

DIVERSE

Evaluarea caracteristicilor de ardere a combustibililor neconvenţionali. Evaluarea caracteristicilor de ardere ale combustibililor pentru motoare Diesel ridică o serie de dificultăţi, datorită faptului că metodele de testare standardizate nu pot fi folosite în toate cazurile şi necesită o serie de modificări. În acest scop, la Institutul de Maşini şi de Tehnologie mecanică din cadrul Universităţii din Triest au fost efectuate o serie de testări ale unor combustibili neconvenţionali: alcooli, combustibili sintetici, combustibili cu viscozitate şi cu densitate ridicate. Încercările au arătat că se pot determina caracteristicile de ardere a acestor combustibili cu metodele standardizate, însă trebuie aduse unele modificări şi efectuate o serie de extrapolări. Sînt prezentate rezultatele obţinute cu diferiţi combustibili şi se subliniază importanţa folosirii acestora în contextul crizei energetice actuale.

ANNOVI, E. şi GIAROSSI, A., Riv. dei Comb., **35**, nr. 9, sept. 1981, p. 377—384.

I.B.

Experimentarea alimentării cu metanol a motoarelor termice. Motoare convenţionale Otto au fost alimentate cu metanol şi cu amestecuri de metanol cu 5—10% greut. pentani. Pentru aceasta, motoarele vehiculelor testate au fost modificate în scopul asigurării unor condiţii mai bune de ardere prin introducerea unui termostat şi a unui sistem de preîncălzire a aerului. În acest mod s-au obţinut viteze mai mici ale combustibilului în primele minute de funcţionare şi o îmbogăţire a amestecului combustibil—aer pentru compensarea conţinutului energetic mai redus al metanolului. Aluminiul şi suprafeţele aliate au fost protejate împotriva coroziunii prin pasivizare sau prin depunere de cupru. Prin folosirea combustibililor cu metanol s-a obţinut o mărire a randamentului global al motorului cu circa 8—10%, în comparaţie cu benzina comercială premium, precum şi emisii poluante mai reduse.

SALVI, G., Riv. dei Comb., **35**, nr. 7—8, iul.-aug. 1981, p. 321—340.

I.B.

Caracteristicile de inflamabilitate a metanolului şi a amestecurilor de metanol cu fracţiuni hidrocarbonate. Folosirea metanolului şi a amestecurilor de benzină cu metanol în motoare ridică probleme de siguranţă mult mai severe, decît în cazul benzinelor. Studiul comportării la inflamabilitate a metanolului şi a amestecurilor de metanol cu fracţiuni petroliere a fost efectuat la temperaturi cuprinse între −10 şi 50°C. S-a constatat că amestecurile de aer-metanol sînt inflamabile în acest domeniu de temperatură şi că trebuie luate măsuri de protecţie suplimentare. Amestecurile de metanol-hidrocarburi, în proporţie de 20:80 în volume, au temperaturi de inflamabilitate sub 0°C, în timp ce benzinele comerciale inflamează la temperaturi sub −10°C. Este prezentată schema instalaţiei pilot folosite pentru determinări şi limitele de inflamabilitate ale diferitelor amestecuri.

FIUMARA, A., Riv. dei Comb., **35**, nr. 7—8, iul.-aug. 1981, p. 341—352

I.B.

Indicatori tehnico-economici '80

Urmare din nr. 3

PROCEDEUL HALCON SD

Acest procedeu permite obținerea anhidridei maleice fie din benzen, fie din *n*-butan. Ca urmare a tendinței ce se manifestă pe plan mondial de abandonarea utilizării benzenului la noile instalații în favoarea *n*-butanului, Compania Halcon asigură trecerea instalațiilor existente de pe benzen pe *n*-butan prin înlocuirea catalizatorului. Acest procedeu constă în trecerea amestecului de hidrocarbură—aer printr-un reactor multitubular umplut cu catalizator și răcit cu un amestec de săruri topite. Din reactor gazele sînt trecute printr-un prim răcitor de unde căldura se recuperează sub formă de aburi și apoi printr-un al doilea răcitor răcit cu apă din care anhidrida maleică se condensează parțial.

Din al doilea răcitor gazele sînt trecute printr-un scruber cu apă, din care anhidrida maleică se recuperează sub formă de acid maleic.

Soluția de acid maleic este deshidratată la anhidrida maleică într-o coloană de deshidratare—rafinare, din care apa eliminată este reciclată în scruber.

Anhidrida maleică brută condensată în cel de-al doilea răcitor, împreună cu anhidrida maleică rezultată prin deshidratarea acidului maleic sînt supuse unei operații de distilare discontinuă pentru obținerea produsului finit purificat.

În timpul operației de deshidratare a acidului maleic se formează o mică cantitate de acid fumaric solid prin izomerizare, situație care impune spălarea periodică a instalației cu apă pentru eliminarea acidului fumaric.

Anhidrida maleică topită rezultată de la distilare poate fi pastilată, prelucrată sub formă de solzi sau brichete și apoi însăcuită, sau prelucrată în continuare la acid fumaric sau acid malic. Parametrii cei mai importanți pentru obținerea unui randament optim sînt: menținerea unui raport constant între hidrocarbură și aer în amestecul de gaze ce intră în reactor, menținerea duratei de contact și a temperaturii prescrise. Catalizatorul utilizat asigură o mare selectivitate și o perioadă îndelungată de utilizare.

În cazul instalațiilor de capacități mari Compania Scientific Design oferă un procedeu economic de deshidratare continuă.

În cazul folosirii benzenului ca materie primă calitatea acestuia trebuie să fie la nivelul benzenului destinat nitrării, iar în cazul folosirii *n*-butanului concentrația acestuia trebuie să fie de minim 95%.

Pînă la sfîrșitul anului 1980 procedeul menționat a fost utilizat în 40 de instalații amplasate în 14 țări, cu o capacitate de producție totală echivalentă cu două treimi din capacitatea mondială de producție a anhidridei maleice.

Acest procedeu constă din obținerea anhidridei maleice prin oxidarea selectivă a 1-butenei, 2-butenei și a butadienei din fracțiunile C_4. Produsul rezultat are un conținut în anhidridă maleică de minim 99,7%, un punct de topire minim de 52,5°C, un conținut de cenușă de maxim 10 p.p.m. și un conținut de fier de maxim 5 p.p.m.

PROCEDEUL BAYER LURGI

Acest procedeu constă din trecerea aerului filtrat și comprimat în amestec cu vaporii de butene sub limita inferioară de explozie, printr-un reactor cu fascicul tubular umplut cu catalizator. Procesul are loc la temperaturi de 400—440°C. Căldura de reacție este preluată de un circuit de săruri topite care circulă prin spațiul intertubular al reactorului și valorificată sub formă de abur de înaltă presiune.

Gazele rezultate din reactor, conținînd vapori de anhidridă maleică, *n*-butan nereacționat și mici cantități de produse secundare sînt răcite printr-o serie de răcitoare cu gaze pînă ajung la temperatura de 120°C, cînd sînt introduse într-un scruber. Din scruber anhidrida maleică este recuperată sub forma unei soluții apoase de acid maleic a cărei concentrații este de circa 40%.

Gazele reziduale ce părăsesc scruberul conținînd butan nereacționat sînt incinerate înainte de a fi evacuate în atmosferă, cu recuperarea căldurii.

Soluția de acid maleic obținută este introdusă într-o coloană de deshidratare unde în prezența ortoxilenului acidul maleic este deshidratat la anhidridă maleică care este supusă pentru purificare unei distilări în vid.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de anhidridă maleică sînt următoarele:

Fracție C_4 (cu minim 75% butene-1), kg	1450
Energie electrică, kWh	1540
Apă de răcire (Δt = 10°C), m³	124

Dacă suflanta de aer este acționată de o turbină cu aburi consumul de energie electrică se reduce la 395 kWh, iar disponibilul de aburi generat, la 40 at, în funcție de compoziția fracțiunii C_4 variază între 1,1 și 8,8 t.

Catalizatorul folosit este garantat pentru o perioadă de minim trei ani cu o durată de funcționare de 8 200 ore / an. Capacitatea de producție a unui singur reactor este de pînă la 10 000 t/an anhidrida maleică.

Compania vest-germană Bayer are în funcțiune de peste 10 ani o instalație pentru obținerea anhidridei maleice prin procedeul descris, echipată cu două reactoare, a cărei capacitate de producție este de 10 000 t/an.

PROCEDEUL BASF

Spre deosebire de procedeele enumerate, în care anhidrida maleică se obține în instalații distincte și independente de altele, avînd consumuri proprii de materii prime, procedeele ce se prezintă în continuare (acesta și cel următor) sînt procedee de recuperarea anhidridei maleice din gazele reziduale rezultate de la fabricarea anhidridei ftalice. În aceste condiții, aceste procedee prezintă ca principale avantaje faptul că nu necesită un consum propriu de materii prime și că reduce noxele din instalațiile de anhidridă ftalică. În schimb, capacitatea de producție a instalațiilor de anhidridă maleică în acest caz este limitată și corelată cu cea a instalațiilor de anhidridă ftalică la care sînt integrate.

Procedeul BASF de recuperare a anhidridei maleice folosește ca „materie primă" apele rezultate de la spălarea gazelor reziduale ale instalațiilor de anhidridă ftalică. Aceste ape conțin circa 20% acid maleic, precum și aproximativ 5% alți acizi ca acidul ftalic, acidul benzoic și acidul citraconic. Prin distilarea acestor ape sub un vid relativ redus, soluția se concentrează pînă la 95% într-un sistem de evaporatoare care asigură o durată de ședere minimă a amestecului de acizi. Vaporii degajați sînt condensați, colectați și reciclați în secția de spălare a gazelor de la anhidrida ftalică.

Topitura de acizi concentrați rezultată de la evaporator este introdusă într-o instalație de deshidratare unde acizii carboxilici existenți sînt transformați în anhidridele corespunzătoare, iar acestea sînt vaporizate. Vaporii sînt parțial condensați. Din primul condensator se obține anhidridă maleică brută, în timp ce din al doilea rezultă un amestec de anhidridă maleică și acid maleic care este recirculat în instalația de deshidratare. Vaporii de apă rămași sînt reținuți într-un condensator cu injecție, iar condensul rezultat este recirculat la scruberul de spălare a gazelor de la instalația de anhidridă ftalică.

Anhidrida maleică brută este distilată sub vid pentru a obține un produs cu următoarele caracteristice:

— puritate minim%, 99,5
— punct de solidificare min., °C 52,4
— indice de culoare al topiturii max. 20 Hazen
— cenușă max., % 0,002
— solubilitate (1 g/25 mil. *o*-xilen) soluție limpedei.

În condițiile folosirii de catalizator BASF în instalația de anhidridă ftalică, se poate recupera prin procedeul descris circa 5% anhidridă maleică pură în raport cu cantitatea de anhidridă ftalică produsă. În prezent procedeul este aplicat atît în R. F. Germania, cît și în Canada, capacitatea totală de producție la sfîrșitul anului 1980 fiind de 16 000 t/an.

PROCEDEUL UCB

Acest procedeu constă din recuperarea în proces continuu a anhidridei maleice din soluțiile de spălare a gazelor reziduale ale instalațiilor de anhidridă ftalică.

În instalațiile de oxidare catalitică a *o*-xilenului sau a naftalinei cantitatea de anhidridă maleică rezultată este de 5—6% față de anhidrida ftalică rezultată, în funcție de natura catalizatorului folosit. Anhidrida maleică este recuperată sub formă de soluție apoasă de acid maleic de 15—20%, rezultată de la spălarea gazelor reziduale din instalație de anhidridă ftalică. Această soluție conținînd în afara acidului maleic și acid ftalic, acid benzoic și acid citraconic, este mai întîi concentrată în două trepte pentru a se obține acizii organici în stare de topitură.

Aceasta este apoi deshidratată termic fără concursul nici unui solvent organic ca agent de antrenare. Anhidrida maleică brută rezultată este purificată prin distilare pentru obținerea unei anhidride maleice tehnice. Reziduurile care conțin mici cantități de anhidridă ftalică, anhidridă citraconică, acid benzoic, precum și mici cantități de anhidridă maleică sînt incinerate. Vaporii de apă rezultați în timpul concentrării, deshidratării și distilării sînt condensați și reintroduși la spălarea gazelor reziduale din instalație de anhidridă ftalică.

Consumurile specifice de utilități pe tona de anhidridă maleică sînt următoarele:

— abur, t	16
— energie electrică, kWh	308
— apă de proces, m³	10
— apă de răcire, m³	50

Caracteristicile anhidridei maleice rezultate prin procedeul descris sînt următoarele:

— punct de solidificare minim, °C	52,65
— indice de culoare al topiturii 10 APH	
— stabilitatea culorii după încălzire o oră la 140°C 40 APHA	

Procedeul a fost întîi industrializat în Belgia. În anul 1980 a fost pusă în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție de 3000 t/an anhidridă maleică în Uniunea Sovietică, iar în prezent se construiește o altă instalație cu o capacitate de producție de 3300 t/an în Belgia.

Procedeul descris constituie obiectul brevetului american USP 3642829.

ACIDUL ACETIC

Procedeul Hoechst

Compania vest-germană Hoechst-Uhde a pus la punct un procedeu pentru obținerea acidului acetic prin oxidarea catalitică a acetaldehidei cu oxigen care prezintă avantajul unor costuri reduse. În acest procedeu, catalizatorul folosit (acetatul de mangan) este reciclat după reacție fără nici un tratament prealabil și fără pierderi.

Procedeul menționat constă din introducerea acetaldehidei și a oxigenului într-un reactor cilindric vertical conținînd catalizatorul sus-amintit. Reacția decurge la presiunea atmosferică și la temperatura de circa 60°C. Căldura de reacție (297 kJ/mol) este preluată din reactor cu ajutorul unui sistem de răcire.

Acidul acetic brut, rezultat după separarea gazelor reziduale este purificat prin distilare cu ajutorul a trei coloane care funcționează toate la presiunea atmosferică.

În prima coloană acidul acetic brut este separat de compușii mai volatili care se evacuează pe la partea superioară a coloanei. Fracțiunea ce se separă la baza primei coloane împreună cu soluția de catalizator este introdusă în cea de a doua coloană unde are loc separarea acestui amestec de subprodusele mai grele, separarea acidului acetic de soluția de catalizator avînd loc în ultima coloană. Soluția de catalizator se reintroduce în circuit.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid acetic sînt următoarele:

acetaldehidă (100%), kg	764
oxigen (100%), nm³	205
apă de răcire (30°C, Δ = 10°C), m³	160
solă (0°C, Δt = 5°C), kj	12 500
abur de 14 at., t	0,7
energie electrică, kWh	6
azot, nm³	4

Pînă la sfîrșitul anului 1980 capacitatea totală a instalațiilor industriale în funcțiune, folosind acest procedeu a fost de 240 000 t/an acid acetic.

MÜSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI KÖNYVTÁR 1683

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

ROMANIAN

PLASTICS · MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P.O.B.: 1—74
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene

E 1446

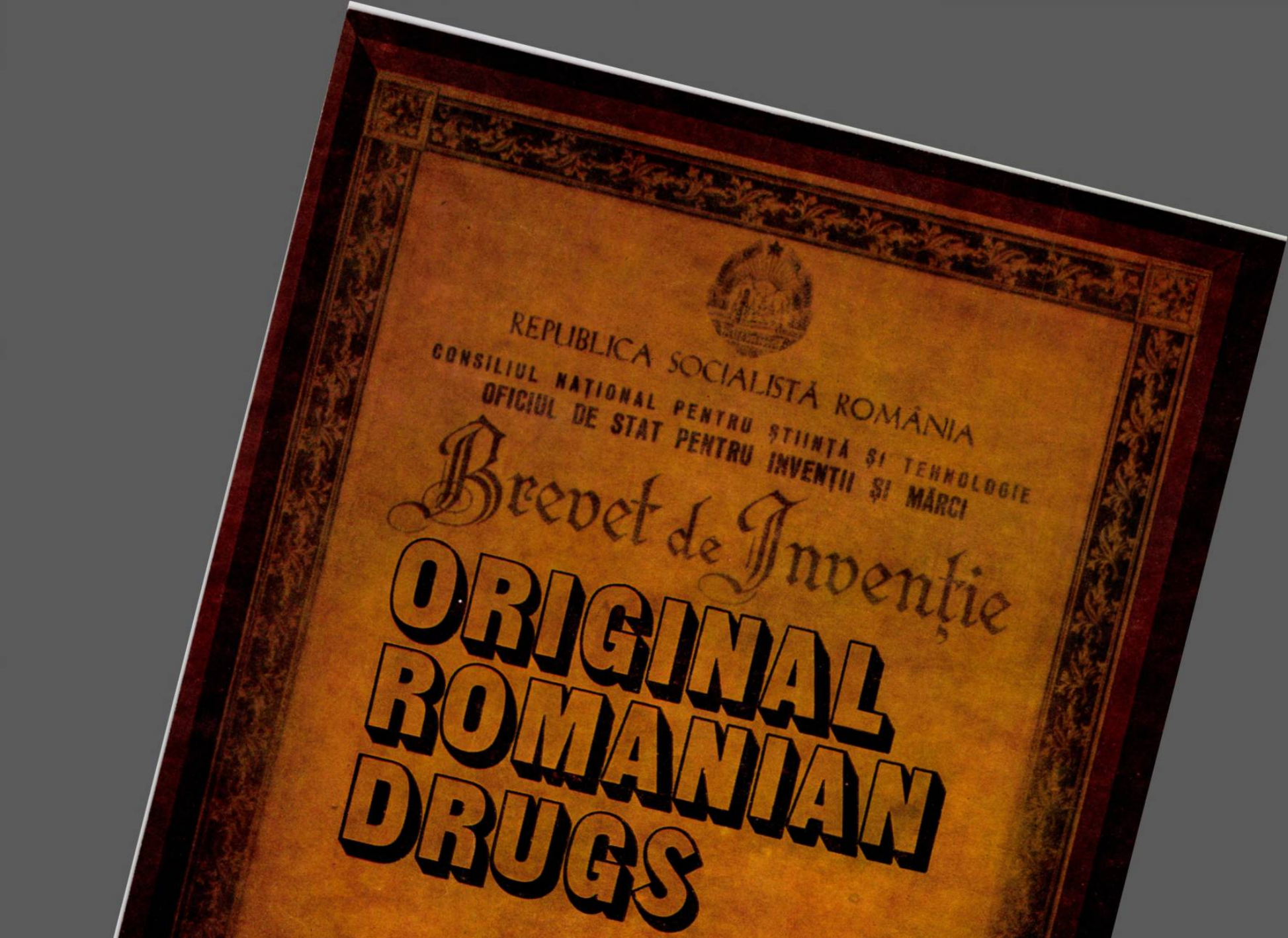
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

mai 1982
vol. 33 pag. 417—512
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (5) 417—512 (1982)

REFERÁLVA

5



- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH
CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16.06.36. • Telex: 01111
011697 • P.O.B.: 1 — 74 • Cables: CHIMIMPORTEXPO
Bucharest — Romania

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI ORSZÁGOS MÚZEUM

mai 1982
vol. 33 pag. 417—512
Chem. Abstr.:
RCBdAU 33 (5) 417—512 (1982)

5

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

CR. SIMIONESCU, E. COMĂNIȚĂ, S. DUMITRIU, A. PETROVICI și A. S. SHAIKH
Sinteza și caracterizarea unor noi inițiatori bifuncționali azoperoxidici 423

S. FLOREA și V. FĂRCĂȘAN
Benzofurobenztiazoli. VI.2-Furil-benzofuro [2,3-e]-benztiazolul 429

D. ZĂVOIANU, Ș. PERIȘANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ, V. GĂMAN și AL. RĂDULESCU
Structura și reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-,beta-nesaturați derivați de la benzilidenfenilacetonitril 432

P. V. MERCEA
Difuziunea gazelor rare prin polietilentereftalat 435

G. D. CISMARU, E. IVAN, L. PARUTA și A. BOLDIJAR
Studiul comportării termooptice a unor combinații complexe 440

G. TUDORACHE și E. ȘUFANĂ
Cationiți anorganici pe bază de fosfor — titan 443

M. ZAHARESCU, M. BĂLĂȘOIU, M. CRIȘAN și D. CRIȘAN
Influența caracteristicilor oxidului feric asupra reacției de formare a feritei de Ni—Zn 447

GH. PANAITESCU și S. DUMITRESCU
Model matematic bazat pe o cinetică simplificată pentru procesul de hidrocracare 453

GH. I. BĂRBATU, V. IONESCU și N. IOANESI
Valorificarea superioară a componenților de benzină prin determinarea lotului economic 459

GH. SUCIU și GH. DUMITRAȘCU
Optimizarea transferului de căldură în instalații din industria de prelucrare a hidrocarburilor 462

A. CUTCUTACHE, I. BELCEA și L. BADEA
Modelarea bilanțurilor de energie termică ale sistemelor cu parametrii variabili în timp 469

A. BANDI, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC și I. ONACA
Elaborarea și caracterizarea structural-electrochimică a unor electrozi poroși utilizați în pile de combustie 473

M. NICOLA, S. STERNBERG, T. BADEA și V. BRÎNZOI
Epurarea electrochimică a apelor reziduale cu conținut de *p*-cloranilină 479

GH. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU, G. MANIU și L. VIȘINESCU
Combaterea coroziunii la instalațiile de răcire cu apa recirculată 483

A. LECA, M. LECA, D. MILIȚESCU
Oportunitatea și limitele de utilizare a schimbătoarelor de căldură din materiale plastice 488

SCURTE COMUNICĂRI

P. BUDRUGEAC și I. SITARU
Tensiunea superficială și efortul specific superficial al interfeței gaz — solid. II. Gazul van der Waals bidimensional 495

● Noutăți pe meridiane 498 ● Documentare 504 ● Brevete 434, 458, 461, 468, 482, 487 ● ● Cronică 497 ● Recenzii 452, 472, 496, ●

Coperta: Combinatul de îngrășăminte chimice—Craiova. Vedere parțială

INHALT

CR. SIMIONESCU, E. COMĂNIȚĂ, S. DUMITRIU A. PETROVICI, A. S. SHAIKH
Charakterisierung synthese und einiger neuer bifunktioneller Azoperoxydanreger 423

S. FLOREA, V. FĂRCĂȘAN
Benzofurobenzthiazole. VI. 2-Furyl-Benzofure [2,3-e] Benzthiazol 429

D. ZĂVOIANU, Ș. PERIȘANU, S. MOGA-GHEORGHE C. BORNAZ, V. GĂMAN. AL, RĂDULESCU
Struktur und Reaktivität der Nitrile. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger von Benzyliden-Phenylazetonitril abgeleiteter alpha, betha-ungesättigter Nitrile 432

P. V. MERCEA
Diffusion der Edelgase durch Polyäthylenterephthalat. 435

G. D. CISMARU, E. IVAN, L. PARUTA, A. BOLDIJAR
Studium des thermooptischen Verhaltens einiger Komplexverbindungen. 440

G. TUDORACHE, E. ȘUFANĂ
Anorganische Kationenaustauscher auf Phosphor-Titan Basis 443

M. ZAHARESCU, M. BĂLĂȘOIU, M. CRIȘAN, D. CRIȘAN
Einfluss der Charakteristika des Eisen(III)oxyds auf die Bildungsreaktion des Ni-Zn Ferrits 447

GH. PANAITESCU, S. DUMITRESCU
Mathematisches Modell für den Hydrokrackungsvorgang auf Grund einer vereinfachten Kinetik 453

GH. BĂRBATU, V. IONESCU, N. IOANESI
Hochgradige Verwertung der Benzinbestandteile durch Bestimmung der ökonomischen Teilmenge 459

GH. SUCIU, GH. DUMITRAȘCU
Optimalisierung des Wärmeübergangs in Anlagen der Kohlenwasserstoffe verarbeitenden Industrie 462

A. CUTCUTACHE, I. BELCEA, L. BADEA
Modellierung der Wärmeenergiebilanzen der Systeme mit zeitveränderlichen Parametern 469

A. BANDI, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA
Entwicklung Ausarbeitung und strukturell-elektrochemische Charakterisierung einiger in Brennstoffzellen verwendeter poröser Elektroden 473

M. NICOLA, S. STERNBERG, T. BADEA, V. BRÎNZOI
Elektrochemische Reinigung von Abwässern mit *p*-Chloranilingehalt 479

GH. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU, G. MANIU. L. VIȘINESCU
Korrosionsbekämpfung bei Kühlanlagen mit rezirkuliertem Wasser 483

A. LECA. M. LECA, D. MILIȚESCU,
Betrachtungen über Günstigkeit und Anwendungsgrenzen der Wärmeaustauscher aus Kunststoffen 488

KURZNACHRICHTEN

P. BUDRUGEAC, I. SITARU
Oberflächenspannung und spezifische Oberflächenbelastung der Gas-Fest Körper Zwischenfläche. II. Das bidimensionale van der Waals Gas 495

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R–77131 București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

Titelbild: Das Düngemittelkombinat – Craiova. Teilansichr.

SOMMAIRE

CR. SIMIONESCU, E, COMĂNIȚĂ, S. DUMITRIU, A. PETROVICI, A. S. SHAIKH
Synthèse et caractérisation de quelques nouveaux initiateurs bifonctionnels azopéroxydiques 423

S. FLOREA, V. FĂRCAȘAN
Benzofurobenzthiazoles. VI. 2-Furylbenzofuro [2,3e]-benzthiazole 429

D. ZĂVOIANU, Ș. PERIȘANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ, V. GĂMAN, AL. RĂDULESCU
Structure et réactivité des nitriles
Chaleur de combustion et de formation de quelques nitriles alpha, bêta-nonsaturés, dérivés du benzylidènephénylacétonitrile 432

P. V. MERCEA
Diffusion des gaz rares par polyéthylènetéréphtalate 435

G. D. CISMARU, E. IVAN, L. PARUTA, A. BOLDIJAR
Etude du comportement thermooptique de quelques combinaisons complexes 440

G. TUDORACHE, E. ȘUFANĂ
Echangeurs de cations inorganiques à base de phosphore-titane 443

M. ZAHARESCU, M. BĂLĂȘOIU, M. CRIȘAN, D. CRIȘAN
Influence des caractéristiques de l'oxyde ferique sur la réaction de formation de la ferrite de Ni-Zn. 447

GH. PANAITESCU, S. DUMITRESCU
Modèle mathématique basé sur une cinétique simplifiée pour le processus de hydrocraquage 453

GH. I. BĂRBATU, V. IONESCU. N. IOANESI
Valorisation supérieure des composants d'essence par détermination de la partie économique 459

GH. SUCIU, GH. DUMITRAȘCU
Optimisation du transfert de chaleur aux installations de l'industrie de traitement des hydrocarbures 462

A. CUTCUTACHE, I. BELCEA, L. BADEA
Modelage des bilans d'énergie thermique des systèmes à paramètres variables dans le temps 469

A. BANDI, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONCA
Elaboration et caractérisation structurale-électrochimique de quelques électrodes poreuses utilisées en piles de combustion 473

M. NICOLA. S. STERNBERG, T. BADEA, V. BRÎNZOI
Epuration électrochimique des eaux résiduaires à contenu de p-chloraniline 479

GH. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU, G. MANIU, L. VIȘINESCU
Recherches concernant la lutte contre la corrosion aux installations de refroidissement à eau récirculée 483

A. LECA, M. LECA, D. MILIȚESCU
Considérations sur l'opportunité et les limites d'utilisation des échangeurs de chaleur de matières plastiques 488

BRÈVES COMMUNICATIONS

P. BUDRUGEAC, I. SITARU
Tension superficielle et effort spécifique superficiel de l'interface gaz/solid. II. Gaz van der Waals bidimensionel 495

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R–77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202. România

LA COUVERTURE: Combinat d'engrais chimiques — Craiova. Vue partielle.

CONTENTS

CR. SIMIONESCU, E. COMĂNIȚĂ, S. DUMITRIU, A. PETROVICI, A. S. SHAIKH
Synthesis and Characterization of Some Bifunctional Azo-diacylperoxide Initiators 423

S. FLOREA, V. FĂRCĂȘAN
Benzofurobenzthiazoles. VI. The 2-furyl-benzofuro [2,3-e] benzthiazole 429

D. ZĂVOIANU, Ș. PERIȘANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ, V. GĂMAN, AL. RĂDULESCU
Structure and Reactivity of Nitriles. Heat of Combustion and of Formation of Some Unsaturated Alpha-beta-nitriles Derived from Benzylidenphenylacetonitrile 432

P. V. MERCEA
Diffusion of Rare Gases through Poly(ethyleneterephthalate) 435

G. D. CISMARU, E. IVAN, L. PARUTA, A. BOLDISJAR
Study on the Thermooptical Behaviour of Some Complex Compounds 440

G. TUDORACHE, E. ȘUFANĂ
Inorganic Cationites Based on Phosphorus-Titanium 443

M. ZAHARESCU, M. BĂLĂȘOIU, M. CRIȘAN, D. CRIȘAN
Influence of Ferric Oxide Properties on the Reaction of Ni-Zn Ferrite Formation 447

GH. PANAITESCU, S. DUMITRESCU
Hydrocracking Process Mathematical Model Based on Simplified Kinetics 453

GH. BĂRBATU, V. IONESCU, N. IOANESI
Turning to Good Account of Gasoline Components by Means of Multilot Programming 459

GH. SUCIU, GH. DUMITRAȘCU
Heat Transfer Optimization in Hydrocarbons Processing Plants 462

A. CUTCUTACHE, I. BELCEA, L. BADEA
Heat Balance Modelling for Systems with Varying Parameters 469

A. BANDI, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA
Structural-electrochemical Characterization and Setting up of Some Porous Electrodes Used in Combustion Cells 473

M. NICOLA, S, STERNBERG, T. BADEA, V. BRÎNZOI
Electrochemical Treatment of Waste Waters with High p-chlorine-aniline Content 479

GH. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU, GH. MANIU, L. VIȘINESCU
Corrosion Inhibitors for Recycled Water Cooling Systems 483

A. LECA, M. LECA, D. MILIȚESCU
On the Opportunity and Use Limits of Plastics Heat Exchangers 488

BRIEF REPORTS

P. BUDRUGEAC, I. SITARU
Surface Tension and Specific Surface Stress of the Gas-Solid Interface II. The Bidimensional Van Der Waals Gas 495

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

COVER: Plastics Craiova Chemical Fertilizers Combine. Partial View.

СОДЕРЖАНИЕ

КР. СИМИОНЕСКУ, Е. КОМЭНИЦЭ, С. ДУМИТРИУ, А. ПЕТРОВИЧ, А. С. ШАИК
Синтез и характеристика некоторых новых бифункциональных азоперекисьных инициаторов 423

С. ФЛОРЯ В. ФЭРКЭШАН
Бензофуробензтиазолы. VI.2-Фурил-бензофуро (2,3-е) бензтиазол 429

Д. ЗЭВОЯНУ, С. ПЕРИШАНУ, С. МОГА-ГЭОРГЭ, К. БОРНАЗ, В. ГЭМАН, и Ал. РЭДУЛЕСКУ
Структура и реакционоспособность нитрилов. Теплоты сгорания и образования некоторых альфа, бета — ненасыщенных нитрилов, производных бензилиденфенилацетонитрила 432

П. В. МЕРЧА
Дифузия редких газов через полиэтилентерефталат 435

Г. Д. ЧИСМАРУ, Е. ИВАН, Л. ПАРУТА, А. БОЛДИЖАР
Вклад в изучение термооптического поведения некоторых комплексных соединений 440

Г. ТУДОРАКЕ, Е. СУФАНЭ
Неорганические катиониты на основе фосфора — титана 443

М. ЗАХАРЕСКУ, М. БЭЛЭШОЮ, М. КРИШАН и Д. КРИШАН.
Влияние характеристик окиси железа на реакцию образования феррита Ni—Zn 447

Г. ПАНАИТЕСКУ, С. ДУМИТРЕСКУ
Математическая модель, основанная на упрощенной кинетике для процесса гидрокрекинга 453

Г. БЭРБАТУ, В. ИОНЕСКУ Н. ИОАНЕСИ
Эффективное использование компонентов бензина посредством определения экономной партии 459

Г. СУЧУ, Г. ДУМИТРАШКУ
Оптимизация теплопередачи в установках промышленности переработки углеводородов 462

А, КУКУТАКЕ, И. БЕЛЬЧА и Л. БАДЯ.
Моделирование балансов термической энергии систем с параметрами, зависящими от времени. 469

А. БАНДИ, М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК и И. ОНАКА.
Разработка и структурно-электрохимическая характеристика некоторых пористых электродов, применяемых в топливных элементах. 473

М. НИКОЛА, С. ШТЕРНБЕРГ, Т. БАДЯ, В. БРЫНЗОЙ
Электрохимическая очиста сточных вод, содержащих п-хлоранилин 479

Г. БЕИЗАДЯ, О. ИОАКИМЕСКУ, ГР. МАНИУ, Л. ВИШИНЕСКУ.
Исследования по борьбе с коррозией в установках охлаждения с замкнутым водооборотом 483

А. ЛЕКА, М. ЛЕКА, Д. МИЛИЦЕСКУ
Соображения о целесообразности и ограничениях применения пластмассовых теплообменников. 488

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

П. БУДРУДЖАК, И. СИТАРУ
Поверхностное натяжение и удельное поверхностное усилие на поверности раздела газ/твердое тело. II. Ван дер ваальсовый двухразмерный газ 495

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România

ОБЛОЖКА: Комбинат хлмиьеских удобуений—Краиова. Бастиьный Бид.

Decernarea Steagului roşu şi Diplomei de onoare ale Consiliului Central al U.G.S.R. Institutului de cercetări chimice — Bucureşti

În ziua de 6 aprilie a.c. a avut loc o şedinţă festivă în cadrul căreia Institutului de cercetări chimice — Bucureşti i-au fost decernate Steagul roşu şi Diploma de onoare de institut fruntaş pe ţară, pentru ocuparea locului I în întrecerea socialistă dintre institutele de cercetări în anul 1981.

La şedinţa festivă au participat tovarăşii Cornel Onescu, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., preşedintele Consiliului Central al U.G.S.R., Ioan Ursu, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim-vicepreşedinte al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, Elena Nae, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim-secretar al Comitetului de partid al sectorului VI Bucureşti şi Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice. Au fost de faţă activişti ai organelor locale, de partid şi de stat, ale organizaţiilor de masă şi obşteşti, reprezentanţi ai presei şi televiziunii. Festivitatea a avut loc sub semnul înaltei preţuiri a conferirii prin decret prezidenţial a titlului de „Erou al Muncii Socialiste", înmînat de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al P.C.R., preşedintele Republicii Socialiste România, în cadrul solemn de la Marea Adunare Naţională, ca urmare a obţinerii patru ani consecutivi a locului I în întrecerea socialistă.

În numele tuturor oamenilor muncii din Institutul de cercetări chimice — Bucureşti, tovarăşa Maria Ionescu, director al ICECHIM, a exprimat mulţumirile şi recunoştinţa pentru aprecierea şi încrederea pe care tovarăşul Nicolae Ceauşescu personal le manifestă faţă de capacitatea de creaţie tehnico-ştiinţifică proprie şi rolul pe care îl acordă ştiinţei şi tehnicii româneşti, în înfăptuirea realizării programului Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român.

„Pe parcursul desfăşurării activităţii — a arătat vorbitoarea — am primit şi primim permanent sprijin şi indicaţii preţioase, de înaltă competenţă, din partea tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, ca preşedinte al Consiliului ştiinţific al Institutului central de chimie şi ca preşedinte al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie ,orientîndu-ne activitatea în direcţiile cele mai importante pentru economia naţională şi actuale pe plan mondial". Planul de cercetare pe anul 1981 a cuprins un număr de 530 obiective destinate realizării unui număr de peste 500 de produse şi sortimente noi. Printr-o concentrare judicioasă a forţelor şi creşterea eficienţei activităţii de cercetare s-a realizat finalizarea a 16 lucrări, care erau prevăzute pentru anul 1982, şi realizarea suplimentară a 65 de teme determinate de nevoile imediate ale economiei naţionale. O deosebită atenţie a fost acordată îndeplinirii sarcinilor prioritare de eliminare a importului de produse chimice, în vederea reducerii efortului valutar, concretizate prin: introducerea în planul de cercetare a unui număr de 102 teme noi pentru produse nominalizate prin programele C.N.S.T. şi M.I.Ch., finalizarea a 67 de procese tehnologice destinate eliminării importului de produse chimice şi licenţe, aplicarea în instalaţii industriale noi sau existente a unui număr de 56 tehnologii cu o valoare a producţiei de 334 mil. lei/an şi o reducere a importului în valoare de 293 mil. lei/an, realizarea prin microproducţie a unor produse de mic tonaj totalizînd 51 mil. lei. Aceste activităţii au contribuit la depăşirea planului de beneficii cu 148%.

În anul 1981, Institutul a omologat, împreună cu unităţile beneficiare, un număr de 110 produse sau sortimente noi, pentru reducerea importului.

În acelaşi timp specialiştii Institutului de cercetări chimice, au participat la acţiunea de tipizare în economie, aducîndu-şi o contribuţie esenţială la stabilirea unor înlocuitori de produse deficitare şi experimentarea acestora, precum şi la caracterizarea unui mare număr de produse utilizate în diferite ramuri ale economiei.

În continuare vorbitoarea a prezentat sarcinile sporite, de mare răspundere, ce-i revin colectivului Institutului de cercetări chimice în anul 1982 şi perioada următoare în vederea realizării prioritare a lucrărilor de cercetare propuse prin programele de asimilare pentru înlocuirea unor produse, devansării unor investiţii şi creării de capacităţi noi de producţie, extinderii capacităţii de microproducţie pentru asimilarea produselor de mic tonaj din import, asigurării asistenţei tehnice la punerea în funcţiune şi pentru rezolvarea dificultăţilor la instalaţiile în exploatare, elaborării şi aplicării unor noi căi de valorificare superioară a resurselor materiale, a acelor tehnologii care vizează schimbarea favorabilă şi lărgirea bazei de materii prime prin utilizarea de noi resurse pentru dezvoltarea industriei chimice.

În încheierea cuvîntului său, tovarăşa Maria Ionescu a adresat tuturor oamenilor muncii din institut felicitări pentru rezultatele obţinute, urări de noi succese în realizarea angajamentelor institutului faţă de conducerea de partid şi de stat privind contribuţia la dezvoltarea în continuare a industriei chimice şi la realizarea programului stabilit de Congresul al XII-lea al P.C.R.

Din partea colectivului de oameni ai muncii de la ICECHIM au luat cuvîntul cercetători, specialişti cu funcţii de răspundere în activitatea de cercetare. Vorbitorii au trecut în revistă rezultatele colectivelor de cercetare, eforturile depuse în laboratoare, instalaţii pilot şi industriale pentru elaborarea de tehnologii care să permită reducerea şi eliminarea importului, pentru diminuarea consumurilor de materii prime şi energie, pentru folosirea cu eficienţă maximă a bazei materiale, pentru creşterea productivităţii muncii şi s-au angajat să-şi continue preocupările pentru ridicarea calităţii muncii de cercetare.

Tovarăşul Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice a felicitat colectivul ICECHIM pentru frumoasele rezultate obţinute, evidenţiind rolul hotărîtor pe care l-a avut tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu în conducerea şi îndrumarea activităţii de cercetare a institutului.

A fost subliniat de asemenea aportul adus de cercetătorii din ICECHIM în activitatea concretă de cercetare şi sprijinul pe care specialiştii de aici l-au acordat unităţilor de producţie din minister la definitivarea planului de investiţii pe perioada 1981—1985 şi în comisiile de reducere a importurilor.

Tovarăşa Elena Nae, în numele Comitetului de Partid al sectorului VI a felicitat colectivul ICECHIM pentru rezultatele obţinute şi i-a urat succes în rezolvarea sarcinilor de deosebită importanţă ce-i revin din Programul — Directivă al celui de-al XII-lea Congres al partidului.

În numele tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, tovarăşul Ioan Ursu, prim-vicepreşedinte al C.N.S.T., a adresat felicitări colectivelor de cercetători pentru succesele obţinute exprimînd totodată convingerea că institutul dispune de resursele necesare îndeplinirii în bune condiţiuni a sarcinilor sporite ce revin chimiei în perioada următoare. Vorbitorul a evidenţiat noile progrese înregistrate şi prestigiul de care se bucură activitatea de cercetare ştiinţifică. În acest context a fost subliniată importanţa activităţii desfăşurate de ICECHIM şi s-au reamintit sarcinile ce-i revin în îndeplinirea programelor prioritare.

Tovarăşul Cornel Onescu, preşedintele Consiliului Central al U.G.S.R., a felicitat colectivul de oameni ai muncii de la ICECHIM pentru ocuparea şi în anul 1981 a locului fruntaş pe ţară.

Vorbitorul a arătat că întrecerea socialistă şi-a dovedit încă o dată rolul mobilizator, de angajare plenară a tuturor forţelor pentru îndeplinirea şi depăşirea sarcinilor ce revin oamenilor muncii din documentele programatice.

Într-o atmosferă de entuziasm şi mîndrie patriotică au fost înmînate, pentru a 13-a oară, Steagul roşu şi Diploma de onoare de institut fruntaş pe ţară în întrecerea socialistă în anul 1981.

În încheierea festivităţii oamenii muncii din ICECHIM au adresat C.C. al P.C.R., tovarăşului secretar general Nicolae Ceauşescu, o telegramă.

Dînd glas sentimentelor de fierbinte dragoste şi înaltă stimă faţă de partid şi secretarul său general, telegrama exprimă hotărîrea unanimă a cercetătorilor de a depune toate eforturile pentru a ridica munca de cercetare la nivelul exigenţelor actuale, pentru afirmarea pe scară tot mai largă a creaţiei tehnico-ştiinţifice româneşti.

Acest moment festiv, cu adînci semnificaţii în viaţa şi activitatea colectivului de muncă al ICECHIM, profund onorat de conferirea recentă pentru a treia oară a celei mai înalte distincţii — titlul de Erou al Muncii Socialiste — constituie un nou şi puternic imbold mobilizator în întreaga sa activitate.

T. STOICA

Ședință solemnă la Academia din Atena în onoarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Vizita de stat a președintelui Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, la începutul lunii mai a.c. în Grecia a deschis noi și rodnice orizonturi raporturilor prietenești româno-elene, marcînd o contribuție de seamă la amplificarea continuă a conlucrării multilaterale dintre cele două țări.

Cu acest prilej, în semn de profundă prețuire pentru meritele sale ca om de știință, devotat binelui și bunăstării omenirii, Academia din Atena a organizat o ședință solemnă dedicată tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru corespondent al acestui prestigios for științific atenian. Numeroasele distincții primite din partea unor renumite academii, între care și cea din Atena, instituții de cercetare și învățămînt de peste hotare reprezintă o grăitoare dovadă a înaltei aprecieri date muncii stăruitoare pe care tovarășa Elena Ceaușescu o depune pentru angajarea științei românești în ansamblul dezvoltării socialiste multilaterale a țării, pentru înflorirea științei universale, pentru deplina valorificare a virtuților acesteia de promovare a păcii și înțelegerii între popoare.

Aceste sentimente de profund respect și de caldă admirație pentru contribuția pe care o aduce tovarășa Elena Ceaușescu, prin activitatea politică, prin cercetările științifice proprii, la dezvoltarea științei românești și universale au fost puse în evidență cu prilejul ședinței solemne de la Academia ateniană, instituție de mare prestigiu, înființată în 1825, care în cadrul celor trei secțiuni — de știință, literatură și artă,

filozofie și politică — precum și al centrelor de studii și cercetare desfășoară o bogată activitate științifică. În prezența unui mare număr de academicieni, profesori universitari, oameni de știință și cultură, în deschiderea ședinței solemne a luat cuvîntul președintele Academiei din Atena, Pericles Theocharis, care a salutat, cu multă considerație și aleasă stimă, pe oaspetele de onoare a acestei festivități, înfățișînd activitatea sa prodigioasă în folosul atît al științei, în general, cît și al industriei. Sub îndrumarea sa atentă și continuă, știința nouă apărută a polimerilor a făcut importante progrese. Cele trei volume — „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari", „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari" — traduse și în limba greacă, oferă cititorilor o imagine edificatoare a întregului potențial științific al academicianului doctor inginer Elena Ceaușescu, reflectînd activitatea științifică din ultima perioadă în cadrul Institutului Central de Chimie al României.

Luînd cuvîntul, în continuare, academicianul Constantin Tsatsos, membru al Academiei din Atena, membru corespondent al Academiei R.S.R. a elogiat la rîndul său activitatea desfășurată de către academician doctor inginer Elena Ceaușescu, atît pe plan științific cît și politic.

Invitată să ia cuvîntul, tovarășa Elena Ceaușescu a scos în evidență bunele relații dintre popoarele român și grec, pe multiple planuri — inclusiv cel al științei și culturii, a înfățișat efortul întregii țări îndreptat în direcția dezvoltării și modernizării economiei naționale, avîntul activității de cercetare științifică orientată spre asigurarea unei valorificări maxime superioare a resurselor naturale ale țării.

Referindu-se la necesitatea extinderii continue a colaborării și cooperării internaționale, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a spus: „Astăzi, cînd știința și tehnologia au dobîndit un rol hotărîtor în dezvoltarea economico-socială a națiunilor, considerăm că toate țările, toate popoarele lumii — fără deosebire de mărime sau orînduire socială — trebuie să colaboreze și să conlucreze larg, în cadrul diviziunii internaționale a muncii, pentru progresul științei și tehnicii, pentru îmbogățirea cu noi realizări a tezaurului cunoașterii științifice moderne". În continuare, vorbitoarea a subliniat că dezvoltarea științei și, în general, progresul popoarelor nu pot fi asigurate decît în condiții de pace scoțînd în evidență necesitatea ca oamenii de știință să acționeze uniți pentru a apăra pacea și civilizația — bunurile cele mai de preț ale omenirii.

Cuvîntarea tovarășei Elena Ceaușescu s-a bucurat de un larg ecou în rîndurile tuturor participanților, care și-au exprimat impresia profundă pe care au produs-o ideile conținute în cuprinsul cuvîntării prin puternice și îndelungi aplauze.

După încheierea ședinței solemne, în marele hol de la intrarea Academiei din Atena, zeci și zeci de participanți au ținut să se adreseze direct tovarășei Elena Ceaușescu, să exprime mulțumiri pentru prezența sa la această întîlnire cu oameni de știință și cultură din Grecia, să o felicite cu multă admirație pentru cuvîntarea rostită, pentru ideile înalt umaniste cuprinse în ea, pentru îndemnul la dezvoltarea în continuare a colaborării dintre oamenii de știință și cultură din cele două țări, pentru punerea cuceririlor științei în folosul omului. Totodată, numeroși savanți și cercetători de prestigiu, oameni politici prezenți la această manifestare și-au exprimat profunda lor stimă față de președintele României, tovarășul Nicolae Ceaușescu, deosebita satisfacție față de vizita de stat pe care a întreprins-o în Grecia, apreciind că această vizită este un eveniment de cea mai mare însemnătate pentru dezvoltarea relațiilor româno-elene, în ansamblul cărora colaborarea în domeniul științei și tehnologiei ocupă un loc important.

CRISTOFOR SIMIONESCU
EUGENIA COMĂNIȚĂ
SEVERIAN DUMITRIU
ANCA PETROVICI
ABDUL SATTAR SHAIKH

Sinteza și caracterizarea unor noi inițiatori bifuncționali azoperoxidici

C.Z.678.044.7

Produsele au fost preparate, plecînd de la acizii levulinic și 5-ceto-hexanoic, ultimul fiind accesibil din β-cloropropionat de etil și acetoacetat de etil în mai multe faze. Transformarea celor 2 cetoacizi în acidul 4,4'-azo-bis-(4-cianovalerianic), respectiv în acidul 5,5'-azo-bis-(5-cianohexanoic) s-a realizat prin reacția cu sulfat de hidrazină și NaCN, urmată de oxidare cu brom. Azoperoxizii au fost sintetizați prin convertirea azoacizilor în cloruri acide și condensarea acestora în acizii peracitic și perbenzoic. S-a studiat cinetica descompunerii inițiatorilor cu ajutorul cromatografiei de gaze.

The initiators were prepared strating from the levulinic and 5-keto-hexanoic acids, the second one being obtained from β-chloro-propionic ester and ethyl acetoacetate in several stages. The transformation of the two ketoacids into 4,4'-azo-bis-(4-cyanovalerianic) acid and 5,5-azo-bis-(5-cyanohexanoic) acid, respectively, was carried out by the reaction with hydrazine suplhate and NaCN, followed by the oxidation with bromine. The azoperoxides were synthesized by converting the azoacids into acid chlorides and condensing them with the paracetic and perbenzoic acids. The kinetics of initiator decomposition was also studied by means of gas chromatography.

Такие соединения были получены исходя из левулиновой и 5-кетогексанойной кислот. Последнюю можно, в свою очередь, получать из β-хлорпропионата этила и ацетоацетата этила в несколько стадиях. Превращение двух кетокислот в 4,4'-азо-бис (4 циановалерьяновую), соответственно 5,5'-азо-бис (5-цианогексанойную) кислоты осуществилось реакцией с сульфатом гидразина и NaCN, с последующим окислением бромом. Азоперекиси синтетизировались превращением азокислот в хлорангидриды и последующей конденсацией последних с перуксусной и пербензойной кислотами. Изучалось кинетика разложения инициаторов с помощью газхроматографии.

Între inițiatorii bi- și polifuncționali studiați cu interes în ultimii ani, compușii azoperoxidici, în special azoperesterii, cu formula generală:

$$R-N=N-\underset{|}{\overset{|}{C}}-(CH_2)_n-CO-O-O-R'$$

reținatenția prin capacitatea lor de a se descompune secvențial în radicali liberi și de a iniția, prin aceasta, polimerizarea monomerilor vinilici [1—2]. O condiție esențială ca scindarea să aibă loc în trepte este ca grupele azo și peroxi să nu se lege la același atom de carbon. Se asigură, astfel, viteze diferite de rupere a legăturilor la cele două grupe funcționale, ceea ce permite formarea de polimeri cu grupă azo sau peroxi în structura lor, ideali în prepararea bloc-copolimerilor sau a polimerilor grefați.

Acad. prof. CRISTOFOR SIMIONESCU, ing. EUGENIA COMĂNIȚĂ, ing. SEVERIAN DUMITRIU, ing. ANCA PETROVICI și doctorand ABDUL SATTAR SHAIKH, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Rezultate și discuții

În lucrare se prezintă rezultatele obținute în sinteza și studiul proprietăților unor inițiatori bifuncționali din clasa azo-diacilperoxizilor. Spre deosebire de azoperesteri, compușii de acest tip sînt mai puțin investigați. Se cunosc doar cîțiva reprezentanți cu grupă azo alifatică sau aromatică [1, 3—6]. Ultima serie de produse a fost preparată prin reacția fenil-azobenzoilclorurii cu peracizi. Compușii au fost probați ca inițiatori de polimerizare, care se fragmentează homolitic numai la legătura peroxidică. Grupa azo nu este generatoare de radicali liberi, cel puțin în intervalul de temperatură în care se conduc convențional polimerizările monomerilor vinilici.

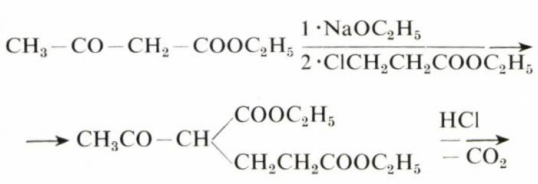
Pentru a face favorabilă descompunerea la ambele funcții, s-a mers pe ideea preparării de diacilperoxizi cu grupă azo alifatică.

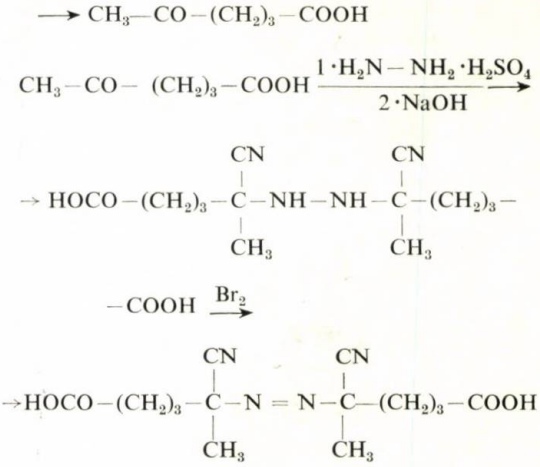
Sinteza intermediarilor

Ca substanțe de plecare în sinteza noilor inițiatori s-au folosit acizii 4,4'-azo-bis-(4-cianovalerianic)

(ACV) și 5,5'-azo-bis-(5-cianocaproic). Primul dintre acizi a fost preparat de Haines și Waters [7] în anul 1955, printr-un intermediar de tip hidrazinic, obținut din acid levulinic, sulfat de hidrazină și cianură de sodiu, care în final se oxidează cu brom la azoderivat. S-au propus metode de separare a izomerilor geometrici sau a izomerilor optici de formele mezo. Există și alte variante de sinteză cu acid cianhidric sau cu hidrat de hidrazină în locul cianurii de sodiu și al sulfatului de hidrazină [8, 9]. La reproducerea metodei Haines, unele dintre încercările efectuate nu au atins randamentul și puritatea indicate, fiind greu de definit condițiile care au influențat defavorabil mersul sintezei. Avîndu-se în vedere faptul că adăugarea acidului levulinic se face la temperatura de 50°C, pe un fond exotermic al reacției, se poate presupune că tocmai acest parametru devine mai greu de controlat. Din cauza dificultăților întîmpinate, s-a încercat o metodă modificată, după modelul sintezei aplicate de Thiele și Heuser [10] la prepararea AIBN. Peste sulfatul de hidrazină, parțial dizolvat în apă, se adaugă o soluție concentrată de cianură de sodiu. Lichidul clar obținut se tratează la temperatura ambiantă cu acidul levulinic, cu sau fără preneutralizare anterioară. Prin faptul că la sinteză nu este necesară încălzire exterioară, masa de reacție se menține deschisă la culoare și nu devine brun-roșcată, ca în alte reacții. Acest lucru este important, printre altele, la urmărirea decolorării bromului și la stabilirea momentului final în faza de oxidare. Se obține un azoacid cu p.t. = = 112—120°C și un randament de 68—70%.

Acidul 5,5'-azo-bis-(5-cianohexanoic) (ACH) este un produs nou, care se poate prepara din acidul 5-cetohexanoic. Acesta din urmă se obține, la rîndul lui, pe o cale destul de laborioasă, după următoarea schemă:





Acidul 5-cetohexanoic se supune, mai departe, reacției cu sulfatul de hidrazină și cianură de sodiu, după metoda descrisă la acidul levulinic. Se lucrează la temperatura ambiantă, cu sau fără neutralizarea cetoacidului. Acidul 5,5'-hidrazin-bis-(5-cianohexanoic) separat ca lichid uleios în stratul superior, se oxidează cu brom la azoacid. Produsul purificat prin intermediul sării de sodiu are punctul de topire 115—117°C. Datele analizei elementare sînt în acord cu formula moleculară $C_{14}H_{20}N_4O_4$. Structura azoacidului a fost stabilită pe baza spectrelor în IR și de RMN.

Cei doi acizi (ACV și ACH) au fost transformați în *cloruri acide*. În experimentările efectuate, după mai multe tatonări cu $SOCl_2$ și PCl_5, s-au obținut rezultate reproductibile, satisfăcătoare sub aspectul randamentului și al purității prin aplicarea metodei cu PCl_5. Se confirmă astfel posibilitatea transformării acidului, fără izolarea prealabilă a izomerilor, în clorură acidă. În scopul evitării contactului clorurii acide cu atmosfera, s-au introdus unele modificări în operațiile de separare. În locul filtrării și al extracției oxiclorurii de fosfor cu amestec de eter/hexan, s-a făcut distilarea la vid, atît a benzenului, cît și a $POCl_3$, la o temperatură de maximum 30—40°C.

Structura clorurii acide preparate este confirmată de datele analizei elementare și de unele caracteristici spectrale. Din spectrele în IR se desprind cîteva

Tabelul 1

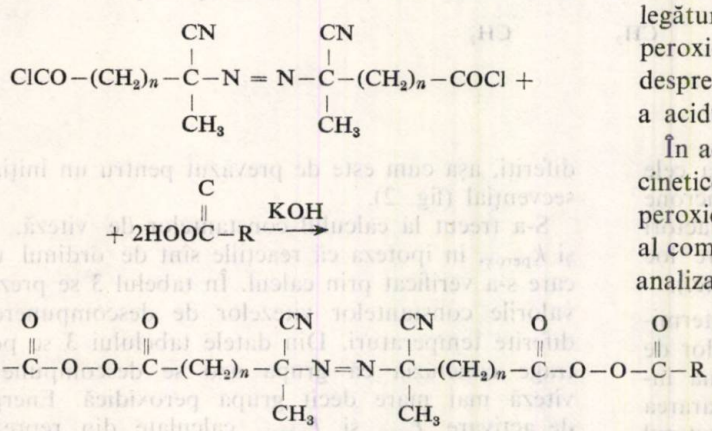
CARACTERISTICI ALE INTERMEDIARILOR ȘI AZODIACILPEROXIZILOR

Nr. crt.	Denumirea produsului	Formula moleculară	p. t., °C	Analize, %		
				C	H	N
1	Acid ACH	$C_{14}H_{20}N_4O_4$	115	54,54 54,40	6,49 6,57	18,14 18,21
2	Clorura acidului ACH	$C_{14}H_{18}Cl_2N_4O_2$	89	48,69 48,51	5,21 5,40	16,23 16,37
I	4,4'-azo-*bis*-(4-cianovaleril)-dibenzoil-peroxid	$C_{26}H_{24}N_4O_8$	104	60,00 60,10	4,60 4,50	10,76 10,89
II	4,4'-azo-*bis*-(4-cianovaleril)-diacetil-peroxid	$C_{16}H_{20}N_4O_8$	107	48,48 48,61	5,05 5,26	14,14 14,28
III	5,5'-azo-*bis*-(5-cianocaproil)-dibenzoil-peroxid	$C_{28}H_{28}N_4O_8$	95	61,31 61,20	5,11 5,35	10,21 10,01

benzi de absorbție atribuite principalelor elemente structurale, care apar la frecvențele: 2 350 cm^{-1} (CN), 1 795 cm^{-1} (CO), 1 560 cm^{-1} (N = N), 1 460 cm^{-1} (CH_2), 1 415 cm^{-1}(μ-CH_2) etc. Spectrele de RMN în $CDCl_3$ prezintă semnale de rezonanță la valorile δ: 1,75 (CH_3, 6H), 2,54 (CH_2, 4H, triplet), 3,05 (CH_2—CO, 4H, triplet, $J_{CH_2-CH_2} = 8$ Hz) p.p.m.

Sinteza inițiatorilor azodiacilperoxidici

Clorurile acizilor ACV și ACH au fost condensate, în vederea sintezei inițiatorilor, cu acizii peracetici și perbenzoic, după următoarea schemă:



$n = 2, 3$; R = CH_3, C_6H_5

Reacția are loc în mediu de cloroform, în prezența hidroxidului de potasiu. În tabelul 1 se prezintă intermediarii și inițiatorii de tip azodiacilperoxidic sintetizați.

Conținutul procentual de C, H, N determinat experimental prin analiză elementară coincide cu valorile teoretice. Azoperoxizii se pot conserva la temperatura de +4°C timp îndelungat. Analiza termodiferențială atestă instabilitatea termică a compușilor și tendința de descompunere bruscă la depășirea unui anumit prag de temperatură.

Datele analizei spectrale sînt în acord cu structura de azodiacilperoxid. În spectrul în IR al inițiatorului I, în domeniul vibrațiilor de valență CO, apar patru vibrații la 1 720, 1 758, 1 787 și 1 800 cm^{-1}. Compușii II și III prezintă benzi duble la 1 790, 1 820 respectiv 1 780 și 1 800 cm^{-1}. Asemenea scindări ale absorbției CO în două sau chiar trei benzi sînt semnalate și de alți autori [1]. Distanța între cele două componente ale dubletului este de aproximativ 25 cm^{-1}. În peroxizii micști I, III banda de la frecvența mai înaltă revine grupei CH_2—CO. Grupele cian și azo se regăsesc la aproximativ aceleași frecvențe de 2 240 și 1 590 cm^{-1} ca în intermediarii din care provin. Spectrele de RMN prezintă semnalele de rezonanță corespunzătoare tipurilor de protoni existenți în structura produselor, astfel:

Protoni	Inițiator		
	I(δ)	II(δ)	III(δ)
CH_3	1,8	1,8	1,78
CH_2	2,7	2,61	2,18 (4H)
			2,63 (2H, CH_2CO)
C_6H_5	7,3—7,7	—	7,3—7,7
	7,7—8,2		7,8—8,1
CH_3CO	—	2,21	

Cinetica termolizei inițiatorilor azodiacilperoxidici

Indicații asupra cineticii descompunerii azoperoxizilor sînt limitate. Date interesante sînt publicate în legătură cu descompunerea unor azoperesteri și peroxi-derivați [5]. Există, de asemenea, indicații despre cinetica descompunerii termice și fotochimice a acidului ACV [16].

În această parte a lucrării se tratează unele aspecte cinetice ale termolizei inițiatorilor de tip azodiacilperoxidic, în scopul stabilirii caracterului secvențial al compușilor, a căror sinteză a fost expusă. Folosind analiza cantitativă gaz-cromatografică, s-au surprins produse de fragmentare ce apar la încălzirea inițiatorilor într-un solvent organic aromatic (o-diclorbenzen) în funcție de timp și la diferite temperaturi, cuprinse în intervalul 70—87°C. Instalația este alcătuită dintr-un dispozitiv termostatat, în care se introduc inițiatorul și solventul, cuplat printr-un ventil cu patru căi, cu un cromatograf (fig. 1).

Gazele rezultate din descompunere au fost reținute cantitativ pe o coloană de 0,7 m cu site moleculare (5 Å) în următoarele condiții de funcționare: temperatura programată 30—240°C, viteză de încălzire 24°C/min, gaz purtător — argon, 18 l/min.

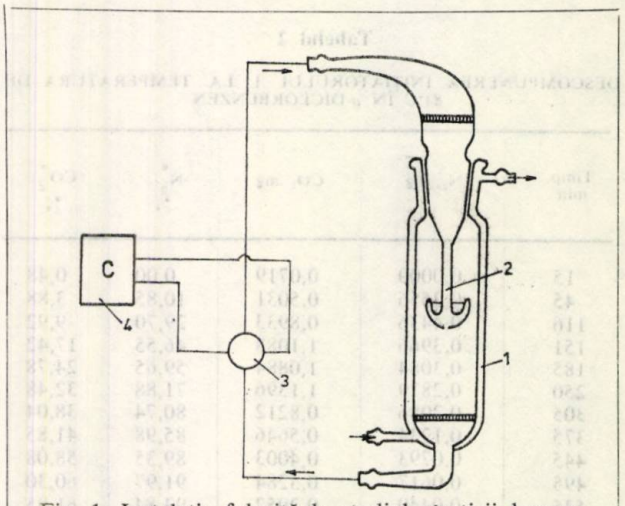
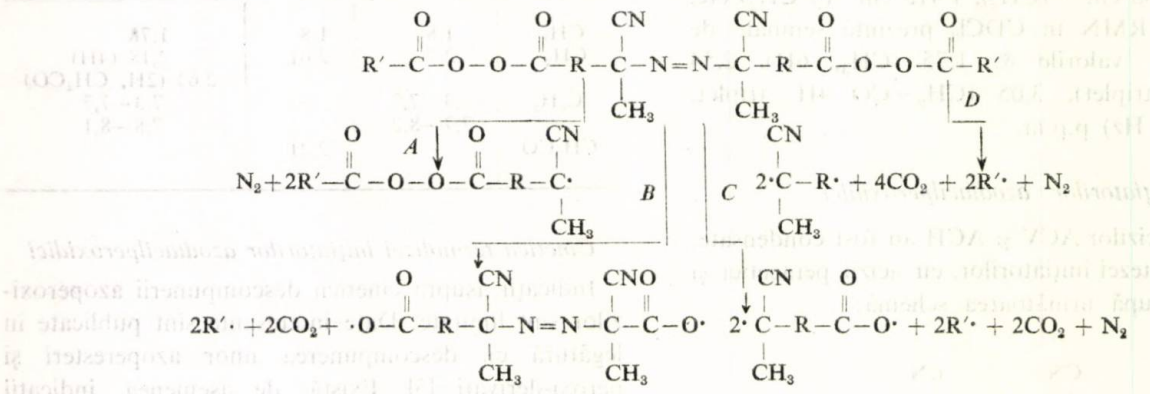


Fig. 1. Instalația folosită la studiul cineticii descompunerii inițiatorilor:
1—încăpere termostatată; *2*—dispozitiv pentru depunerea soluției de inițiator; *3*—ventil; *4*—cromatograf de gaz

S-a presupus că inițiatorii azodiacilperoxidici pot da în timpul termolizei mai multe tipuri de fragmentări:



$R = (CH_2)_2;\ (CH_3)_3$

$R' = C_6H_5-;\ CH_3-$

Schemele redau posibilitatea unei scindări la cele două grupe funcționale în trepe (*A*, *B*) sau sincrone (*C*, *D*). Modul de fragmentare depinde de factori interni, structurali și de condițiile în care are loc descompunerea (solvent, viteză de încălzire etc.).

Studiul cinetic a fost conceput în ideea determinării pentru fiecare grupă în parte a constantelor de viteză, a parametrilor de activare și, în ultimă instanță, a timpilor de înjumătățire. Din compararea acestor valori va fi posibil să se definească caracterul secvențial al inițiatorilor investigați.

Experiențele au fost conduse la patru temperaturi (74, 80, 84, 87°C) la care s-au înregistrat cantitățile de azot, bioxid de carbon, respectiv de etan formate în timpul descompunerii. Datele obținute sugerează, de la o primă analiză, faptul că proporția de bioxid de carbon este circa jumătate din cantitatea teoretică, rezultate care pledează pentru apariția intermediară a aciloxiradicalilor și, deci, pentru o descompunere după schemele *A*, *B* (tabelul 2).

Tabelul 2

DESCOMPUNEREA INIȚIATORULUI I LA TEMPERATURA DE 84°C ÎN *o*-DICLORBENZEN

Timp, min	N_2, mg	CO_2, mg	N_2^*, %	CO_2^*, %
15	0,0000	0,0719	0,00	0,48
45	0,2556	0,5031	10,85	3,88
116	0,4436	0,8933	29,70	9,92
151	0,3966	1,1088	46,55	17,42
185	0,3084	1,0884	59,65	24,78
250	0,2879	1,1396	71,88	32,48
305	0,2086	0,8212	80,74	38,04
375	0,1234	0,5646	85,98	41,85
445	0,0793	0,4003	89,35	58,08
495	0,0617	0,3284	91,97	60,30
535	0,0440	0,2052	93,84	61,95
Total	2,2091	7,1248		

* Valori raportate la cantitatea teoretică.

Se remarcă, de asemenea, că viteza de formare a bioxidului de carbon și a azotului este dependentă de temperatură. Maximele de viteză apar la timpi diferiți, așa cum este de prevăzut pentru un inițiator secvențial (fig. 2).

S-a trecut la calculul constantelor de viteză, k_{azo} și k_{perox}, în ipoteza că reacțiile sînt de ordinul unu, care s-a verificat prin calcul. În tabelul 3 se prezintă valorile constantelor vitezelor de descompunere la diferite temperaturi. Din datele tabelului 3 se poate trage concluzia că grupa azo se descompune cu viteză mai mare decît grupa peroxidică. Energiile de activare, E_{azo} și E_{perox}, calculate din reprezentări Arrhenius (panta dreptei $\lg k/1/T$) indică valori mai mari pentru grupa peroxidică.

Un parametru important al inițiatorilor bifuncționali, secvențiali este timpul de înjumătățire. Această mărime s-a determinat prin metoda analitică cu ajutorul relației $t_1/_2 = 0{,}693/k$ [8]. S-a folosit și o metodă grafică, care a condus la rezultate concor-

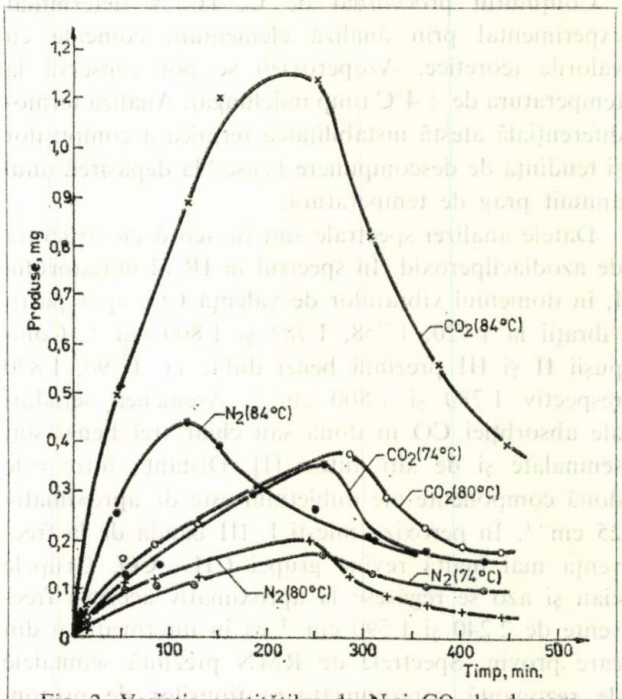


Fig. 2. Variația cantităților de N și CO_2 la descompunerea termică a inițiatorului I.

Tabelul 3

CONSTANTELE VITEZELOR DE REACȚIE LA DESCOMPUNEREA INIȚIATORILOR ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Inițiator	Temperatură, °C	$k_{azo} \cdot 10^3$, min^{-1}	$k_{peroxi} \cdot 10^3$, min^{-1}	$\frac{k_{azo}}{k_{peroxi.}}$
I	74	1,022	0,4351	2,3
	80	1,548	0,7427	2,0
	84	4,974	1,7980	2,7
	87	5,340	2,8200	1,9
II	70	0,4779	0,2832	1,6
	74	1,5081	1,0555	1,4
	80	2,4192	1,5883	1,5
	84	4,5418	3,3430	1,3
III	70	1,4355	0,4399	3,2
	74	2,4310	0,7783	3,1
	80	4,2731	1,3467	3,1
	84	6,5010	2,6451	2,4

Tabelul 4

ENERGIILE DE ACTIVARE LA DESCOMPUNEREA GRUPELOR AZO ȘI PEROXIDICE

Inițiator	E_{azo}, kJ mol	$E_{peroxi.}$, kJ/mol
I	174,28	206,5
II	155,4	188,5
III	96,67	114,16

Tabelul 5

TIMPII DE ÎNJUMĂTĂȚIRE LA DESCOMPUNEREA GRUPELOR AZO ȘI PEROXIDICE

Inițiator	Temperatură, °C	$t_{1/2}$ azo min	$t_{1/2}$ peroxi. min	$\frac{t_{1/2}\ azo}{t_{1/2}\ peroxi.}$
I	74	678	1592	0,42
	80	447	933	0,47
	84	139	385	0,36
	87	129	245	0,52
II	70	1450	2446	0,55
	74	459	663	0,62
	80	286	436	0,65
	84	152	208	0,73
III	70	483	1575	0,30
	74	284	890	0,32
	80	162	514	0,31
	84	106	262	0,40

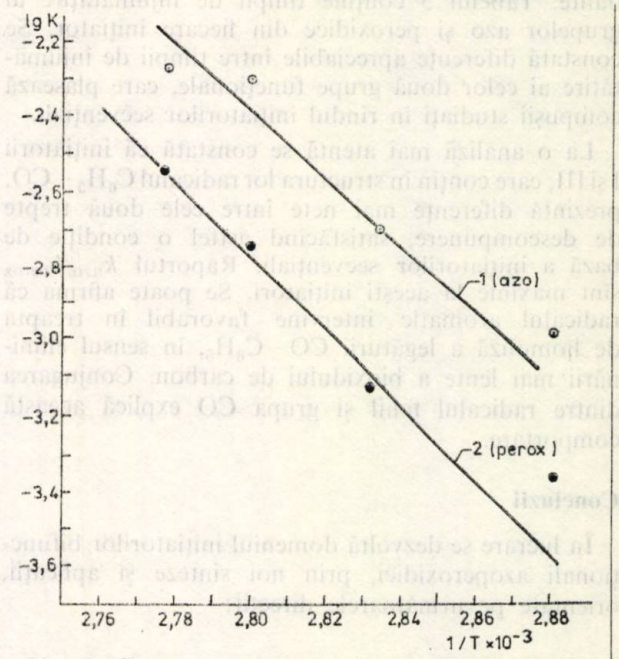


Fig. 3. Reprezentarea Arrhenius a descompunerii inițiatorului I.

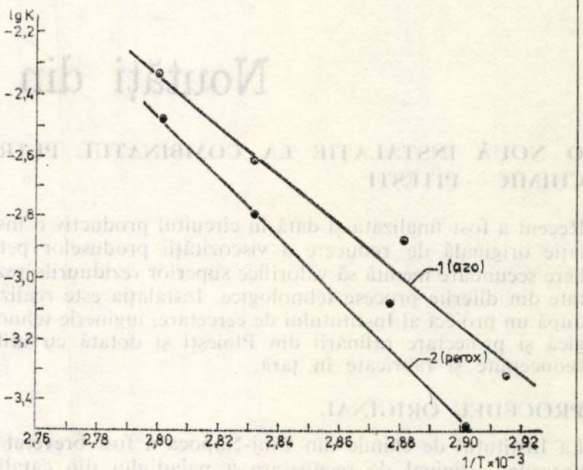


Fig. 4. Reprezentarea Arrhenius a descompunerii inițiatorului II.

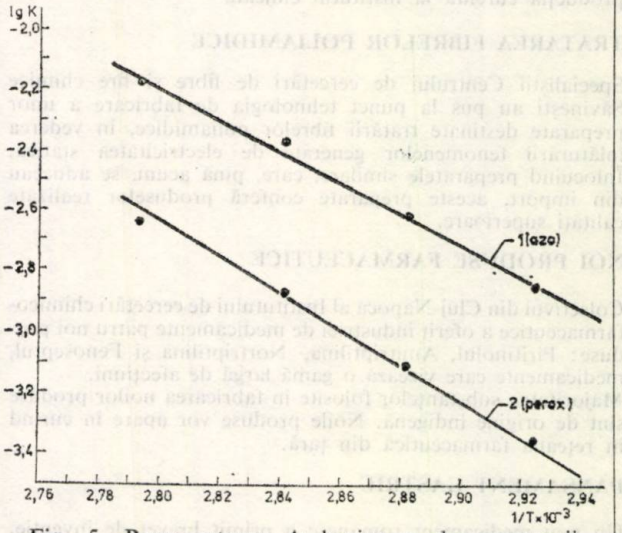


Fig. 5. Reprezentarea Arrhenius a descompunerii inițiatorului III.

dante. Tabelul 5 conține timpii de înjumătățire ai grupelor azo și peroxidice din fiecare inițiator. Se constată diferențe apreciabile între timpii de înjumătățire ai celor două grupe funcționale, care plasează compușii studiați în rîndul inițiatorilor secvențiali.

La o analiză mai atentă se constată că inițiatorii I și III, care conțin în structura lor radicalul C_6H_5-CO, prezintă diferențe mai nete între cele două trepte de descompunere, satisfăcînd astfel o condiție de bază a inițiatorilor secvențiali. Raportul k_{azo}/k_{perox} sînt maxime la acești inițiatori. Se poate afirma că radicalul aromatic intervine favorabil în treapta de homoliză a legăturii $CO-C_6H_5$, în sensul eliminării mai lente a bioxidului de carbon. Conjugarea dintre radicalul fenil și grupa CO explică această comportare.

Concluzii

În lucrare se dezvoltă domeniul inițiatorilor bifuncționali azoperoxidici, prin noi sinteze și aplicații, orientate pe următoarele direcții:

1. S-a propus o variantă îmbunătățită de sinteză a acidului 4,4'-azo-bis-(4-cianovalerianic). S-a realizat sinteza acidului 5,5'-azo-bis-(5-cianohexanoic), produs nou care s-a obținut din acidul 5-cetohexanoic.
2. Azoacizii au fost transformați, prin reacția cu PCl_5, în cloruri acide, care s-au separat în stare cristalină.
3. Condensarea clorurilor acide cu acizii perbenzoic și peraceti a condus la un tip nou de inițiatori cu structură azodiacilperoxidică.
4. Studii cinetice de termoliză a azoperoxizilor, cu ajutorul cromatografiei în gaz, au dovedit caracterul secvențial al inițiatorilor.

Bibliografie

1. SCHULZ, M., WEST, G. J. Prakt. Chem., **316**, 1974, p. 581.
2. SHEPPARD, C. S., Brevet S.U.A. 5 088 642, 1978.
3. HAAS, H. C., Brevet S.U.A., 3 271 384, 1966.
4. SMIRNOVA V. I. RAHINOV,, A. I. Brevet U.R.S.S., 586170, 1977.
5. SCHULZ, M., WEST G, OURK, S. J. Prakt. Chem., **317**, 1975, p. 463.
6. SHEPPARD, C. S., Brevet S.U.A. 3812095 1974.
7. HAINES, R. M., WATERS, W. A., J. Chem. Soc., 4256 1955.
8. SILANTIEVA, A. A., Brevet U.R.S.S. 226588, 1967.
9. SHEPPARD, C. S., Brevet S.U.A. 3752802 1973.
10. THIELE, J., HEUSER, K., Ann., **290**, 1896, p. 1

Intrat în redacție; 18.VII.1980

★

Noutăți din industria chimică

O NOUĂ INSTALAȚIE LA COMBINATUL PETROCHIMIC — PITEȘTI

Recent a fost finalizată și dată în circuitul productiv o instalație originală de reducere a viscozității produselor petroliere secundare menită să valorifice superior reziduurile rezultate din diferite procese tehnologice. Instalația este realizată după un proiect al Institutului de cercetare, inginerie tehnologică și proiectare rafinării din Ploiești și dotată cu utilaje ceoncepute și fabricate în țară.

PROCEDEU ORIGINAL

La Institutul de chimie din Cluj-Napoca a fost brevetat un procedeu original de recuperare a paladiului din catalizatori uzați. Invenția marchează începerea producției experimentale de paladiu metalic, după care se va trece la microproducția curentă la institutul clujean.

TRATAREA FIBRELOR POLIAMIDICE

Specialiștii Centrului de cercetări de fibre și fire chimice Săvinești au pus la punct tehnologia de fabricare a unor preparate destinate tratării fibrelor poliamidice, în vederea înlăturării fenomenelor generate de electricitatea statică. Înlocuind preparatele similare, care, pînă acum, se aduceau din import, aceste preparate conferă produselor realizate calități superioare.

NOI PRODUSE FARMACEUTICE

Colectivul din Cluj-Napoca al Institutului de cercetări chimico-farmaceutice a oferit industriei de medicamente patru noi produse: Piritinolul, Amitriptilina, Nortriptilina și Fenoseptul, medicamente care vizează o gamă largă de afecțiuni. Majoritatea substanțelor folosite în fabricarea noilor produse sînt de origine indigenă. Noile produse vor apare în curînd în rețeaua farmaceutică din țară.

PANSAMENT GASTRIC

Un nou medicament românesc a primit brevet de invenție. „Nicsilan", este un pansament gastric sub formă de granulă antiacidă, cu efect protector asupra mucoasei gastrice. Este un medicament complex ca activitate terapeutică, ușor de administrat, cu resorbție totală, bine suportat de organism, fără efecte secundare sau contraindicații, are o mare putere de aderare la mucoasa gastrică și nu perturbă condițiile normale de digestie.

PRODUSE NOI „DERO"

Întreprinderea ploieșteană de detergenți „DERO" a pus în fabricație șase noi produse: „Dero 100", lichid pentru degresare și spălare piese metalice, cazane, rezervoare; „Dero 1076", lichid pentru ungerea și răcirea rulmenților, „Dero R" lichid pentru ungere—răcire—spălare, folosit la prelucrarea suprafețelor metalice, „Lubricord", lubrifiant la trefilarea sîrmelor din oțel tare, alămite; „Dero RA", soluție de protecție anticorozivă a suprafețelor din oțel și „Dero T", lichid care mărește puterea de călire și emulsionare a uleiurilor de tratament termic. Produsele sînt realizate pe baza cercetărilor specialiștilor din ICECHIM.

PRODUSE CHIMICE ÎN PREMIERĂ

La Întreprinderea de detergenți din Timișoara au fost realizate primele 13 produse bazate pe substanțe chimice de suprafață, destinate industriei ușoare. Este vorba despre anumiți auxiliari moderni, cum sînt agenții de gresare și degresare necesari industriei de pielărie, anumite produse de avivare și emoliere destinate industriei textile etc., elaborați pe baza cercetărilor specialiștilor din ICECHIM. Seria acestor produse chimice auxiliare va crește odată cu intrarea în funcțiune a noilor capacități industriale aflate în construcție la această unitate.

AZOTAT DE ALUMINIU RECUPERAT

Pe baza unei tehnologii elaborate de colectivul Centrului de cercetări pentru îngrășăminte chimice, Combinatul chimic Craiova recuperează importante cantități de azotat de aluminiu din catalizatorii uzați în urma folosirii lor în procesul de producție. Cantitatea recuperată se ridică la cîteva sute de tone anual. Azotatul de aluminiu recuperat este folosit în cadrul combinatului pentru producerea altor catalizatori.

STELIAN FLOREA
VALER FĂRCĂŞAN

Benzofurobenztiazoli

VI. 2-Furil-benzofuro[2,3-e]-benztiazolul*

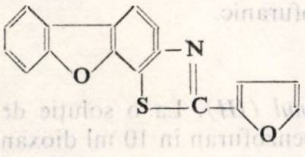
C.Z. 547, 789, 6

Se descrie obţinerea 2-furilbenzofuro [2,3-e] benztiazolului (V) din tioamida corespunzătoare prin ciclizare şi i se înregistrează spectrul electronic. Pentru a vedea cum se reflectă interschimbarea poziţiei celor doi heteroatomi din ciclul tiazolic în spectrul electronic, se compară spectrul compusului V cu cel al 2-furil benzofuro- [3,2-g] benztiazolului (I) cunoscut din literatură. Deplasarea batocromă a benzii de absorbţie de la λ mai mare din spectrul compusului I faţă de aceeaşi bandă din spectrul compusului V, este explicată prin existenţa în primul compus a unui sistem conjugat extins, care include bifenilul alături de cromoforul furilideniminic. În compusul V, sistemul conjugat este mai puţin extins şi cuprinde cromoforul furilideniminic conjugat cu electronii neparticipanţi de la atomul de oxigen.

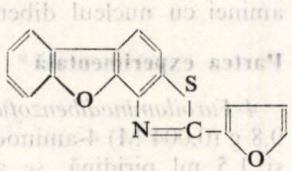
The obtention of 2-furyl-benzofuro [2,3-e]-benzthiazole (V) from the corresponding thioamide by cyclization is described and the electronic spectrum is recorded. With a view to see the way in which the electronic spectrum reflects the position interchange of the two heteroatoms from the thiazolic cycle, the spectrum of compound V is compared with that of the 2-furyl-benzofuro [3,2-g] benzthiazole (I) known from literature. The bathochrome shift of the absorption band from a higher λ in the compound spectrum as against the same band in the compound V spectrum is explained by the existence of an extended conjugated system including the diphenil besides the furilideniminic chromophore in the first compound. In compound V the conjugated system is less extended, comprising the furilideniminic chromophore conjugated with electrons not participating in the oxygen atom.

Описывается получение 2-фурил-бензофуро (2,3-е)бензтиазола (V) циклизацией соответствующего тиоамида и приводится его электронный спектр. Для того, чтобы выяснить как отражается взаимный обмен двух гетероатомов тиазольного цикла в электроном спектре, сравнивается спектр соединения V с спектром 2-фурил-бензофуро(3,2-г)бензтиазола(I), известным из литературы. Батохромное перемещение полосы абсорбции от большей λ в спектре соединения I по сравнению с той же самой полосой в спектре соединения V объясняется присутствием в первом соединении широкой сопряженной системы, включающей бифенил наряду с фурилидениминным хромофором. В соединении V сопряженная система менее широка и включает фурилидениммнный хромофор, сопряженный с неспаренными электронами кислородного атома.

În lucrări anterioare [2, 3] s-a tratat despre obţinerea 2-furilbenzofuro [3, 2-g] benztiazolului (I), precum şi a unor derivaţi ai acestuia. În continuare s-a studiat în ce măsură interschimbarea poziţiei celor doi heteroatomi din ciclul tiazolic se reflectă în comportările celor doi izomeri:



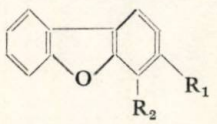
(I)

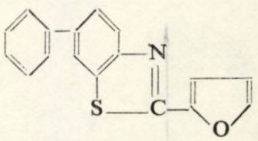


(V)

* Nota a V-a a fost publicată în Rev. Roumaine Chim. **21**, 1976, p. 621.

Dr. chim. STELIAN FLOREA, Universitatea din Craiova, Facultatea de ştiinţe ale naturii
Prof. chim. VALER FĂRCĂŞAN, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de tehnologie chimică.





(VIII)

(II): $R_1 = H$; $R_2 = NH_2$

(III): $R_1 = H$; $R_2 = NHCO$—

(IV): $R_1 = H$; $R_2 = NHCS$—

(IX): $R_1 = NH_2$; $R_2 = H$

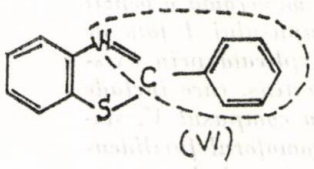
În acest scop, pornind de la 4-aminodibenzofuran (II) s-a obţinut 4-furoilaminodibenzofuranul (III), care, prin tratare cu pentasulfură de fosfor, după metoda lui K l i n g s b e r g şi P a p a [4], a fost transformat în tioamida corespunzătoare (IV). Aceasta,

prin oxidare cu fericianură de potasiu, conform metodei J a c o b s o n [5], a trecut în produsul dorit, 2-furilbenzofuro [2, 3-e] benztiazol (V).

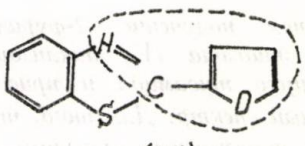
S-a înregistrat, apoi, spectrul electronic al celor doi benzofurobenztiazoli, (I) şi (V), în etanol.

Din figura 1 se constată că spectrul compusului (V) se înscrie într-un domeniu de lungimi de undă mai mici. Această constatare pune în discuţie unele aspecte legate de transmiterea efectelor electronice în dibenzofuran şi benztiazol.

Cercetările lui C e r n i a n i şi P a s e r i n i [6] făcute asupra spectrelor electronice ale benztiazolilor au arătat că în cazul 2-fenilbenztiazolului (VI) prima bandă — cea de la lungime de undă mai mare —



(VI)



(VII)

se datoreşte cromoforului benzilideniminic (încercuit punctat). Prin analogie, s-a atribuit prima bandă din spectrul 2-furilbenztiazolului (VII) cromoforului furilideniminic (încercuit punctat). Deplasarea batocromă a poziţiei primei benzi a compusului (VII) faţă de (VI), a fost pusă pe seama diferenţei de energie de conjugare dintre furan şi benzen, ceea ce face ca polarizarea pe care o implică tranziţia ce generează această bandă să fie avantajată din punct de vedere energetic în primul caz [7]. O diferenţă asemănătoare a fost observată şi între 2-furilbenzofuro [3,2-g] benztiazol şi 2-fenilbenzofuro [3, 2-g] benztiazol [2, 8].

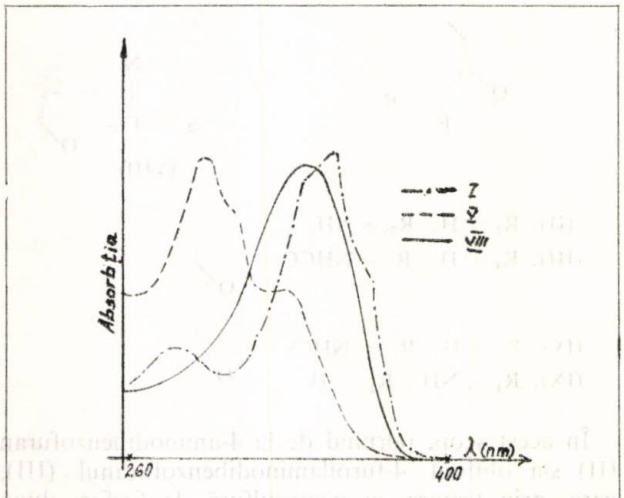


Fig. 1. Spectrele electronice ale compuşilor I, V şi VIII

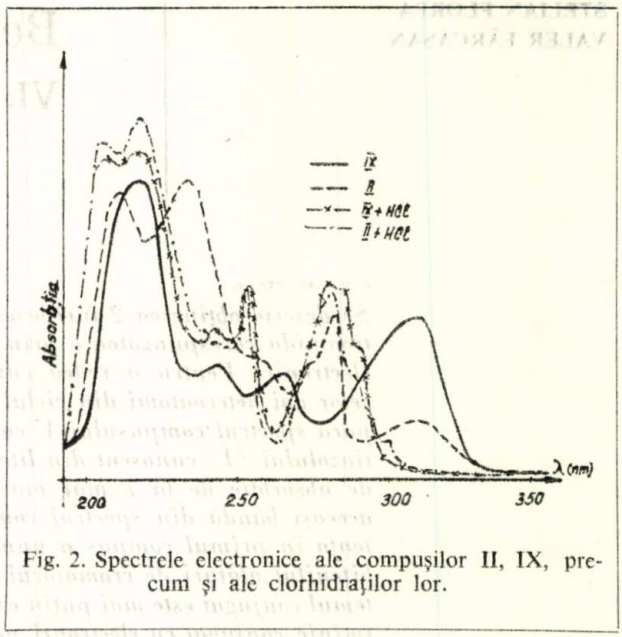


Fig. 2. Spectrele electronice ale compuşilor II, IX, precum şi ale clorhidraţilor lor.

Revenind la cei doi izomeri ai 2-furilbenzofurobenztiazolului (I) şi (V) se consideră că, diferenţa evidentă dintre spectre este determinată de poziţia diferită în care se leagă cromoforul furilideniminic de sistemul dibenzofuranic.

În compusul (I) îşi manifestă prezenţa un sistem conjugat extins care include bifenilul, component al dibenzofuranului, şi cromoforul furilideniminic. Acest fapt îl sugerează poziţia şi forma primei benzi din spectrul lui (I) şi din cel al 2-furil-6-fenilbenztiazolului (VIII) (vezi fig. 1).

Dacă la benzofurobenztiazolul (V) se ia în considerare conjugarea care implică electronii neparticipanţi ai oxigenului ciclului dibenzofuranic şi cromoforul furilideniminic, rezultă un sistem conjugat mai puţin extins decît cel menţionat la compusul (I), de unde şi deplasarea hipsocromă a spectrului.

Un argument în sprijinul acestor afirmaţii îl aduc şi compararea spectrelor 3-amino- (IX) şi 4-aminodibenzofuranului (II). Aşa cum se poate vedea din figura 2, între spectrele celor două amine există o diferenţă foarte asemănătoare cu cea dintre izomerii (I) şi (V) cu nucleu benzofurobenztiazolic. Mai mult chiar, înregistrînd spectrele aminelor (II) şi (IX) în mediu acid, ca urmare a protonării, gruparea aminică este scoasă din conjugare, şi spectrele celor două substanţe deplasate hipsocrom ajung să fie practic identice. Aceasta scoate în evidenţă dependenţa primei benzi a substanţelor (II) şi (IX) de conjugarea aminei cu nucleul dibenzofuranic.

Partea experimentală *

4-Furoilaminodibenzofuranul (III). La o soluţie de 0,8 g (0,004 M) 4-aminodibenzofuran în 10 ml dioxan şi 1,5 ml piridină, se adaugă o soluţie de 0,7 ml (0,007 M) clorură de furoil în 3 ml dioxan, în picături, sub agitare şi răcire cu apă. Se lasă să stea

* Punctele de topire nu sînt corectate. Spectrele electronice au fost înregistrate în etanol (sau etanol + HCl conc.) cu spectrofotometrul „Specord". Pentru 3-aminodibenzofuran (IX) spectrul a fost menţionat anterior [10].

cîteva ore la temperatura ambiantă şi apoi se toarnă în 50 ml soluţie de acid clorhidric diluat. Precipitatul se filtrează şi se spală cu apă. Produsul brut, 1,15 g (98%), se recristalizează din metanol—apă. Se obţin cristale albe, p.t. = 146°C.

$C_{17}H_{11}NO_3$ (277,26) — calculat: C 73,63; H 3,99; N 5,05.
— găsit: C 74,0; H 4,3; N 5,5.

4-Tiofuroilaminodibenzofuranul (IV). La o soluţie caldă de 0,3 g (0,001 M) furoilderivat în 8 ml piridină anhidră, se adaugă în porţiuni şi sub agitare, 0,3 g (0,0013 M) pentasulfură de fosfor. Amestecul se refluxează 90 min şi apoi se toarnă în apă caldă (60°C). După şedere peste noapte, precipitatul se filtrează şi apoi se tratează cu o soluţie 8% de hidroxid de sodiu. Se încălzeşte uşor şi se filtrează. Din filtrat, prin acidulare cu acid clorhidric, se precipită 0,18 g (60%) tioamidă brută de culoare galbenă. După recristalizare din metanol—apă, produsul pur se topeşte la 142—144°C.

$C_{17}H_{11}NO_2S$ (293,33) — calculat: N 4,77; S 10,93.
— găsit: N 5,2; S 11,1.

2-Furilbenzofuro [2, 3-e] benztiazolul (V). Se dizolvă 0,4 g (0,0014 M) 4-tiofuroilaminodibenzofuran într-o soluţie formată din 0,7 g hidroxid de sodiu, 8 ml apă şi 10 ml etanol. Soluţia se încălzeşte la 45°C şi se adaugă în picături, la o soluţie formată din 1,2 g (0,004 M) fericianură de potasiu, în 5 ml apă. Amestecul se agită timp de 3 ore, la 45°C, se filtrează, iar precipitatul se spală cu apă. Produsul brut, 0,28 g (74%), se recristalizează din etanol-apă. Se obţin cristale crem, cu p.t = 116—118°C.

$C_{17}H_9NO_2S$ (291,33) — calculat: C 70,08; H 3,11; N 4,80.
— găsit: C 69,8; H 3,6; N 4,6.

2-Furil-6-fenilbenztiazolul (VIII). Preparat după indicaţiile din literatură [9].

Bibliografie

1. FĂRCĂŞAN, V. şi FLOREA, S. Rev. Roumaine Chim., 21, 1976, p. 621.
2. FĂRCĂŞAN, V. şi FLOREA, S. Stud. Univ. „Babeş-Bolyai", Chem., 17, nr. 1, 1972, p. 57.
3. FĂRCĂŞAN, V. şi FLOREA, S., Stud. Univ. „Babeş-Bolyai", Chem., 18, nr. 1, 1973, p. 143.
4. KLINGSBERG, E. şi PAPA, D. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 4 988.
5. JACOBSON, P., Ber. dtsch. chem. Ges., 19, 1886, p. 1067 şi 1811.
6. CERNIANU, A. şi PASSERINI, R., J. Chem. Soc., 1954, p. 2256.
7. PAIU, F., Teză de doctorat, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca 1973, p. 72.
8. FĂRCĂŞAN, V., şi FLOREA, S. J. Prakt. Chem., 312, 1970, p. 1007.
9. BREVET, Merck and Co., Inc. Neth. Appl., 6 412 728, Chem. Abstr. 64: 3561 g, 1966.
10. SAWICKI, E. şi RAY, F. E., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 2519.

Intrat în redacţie: 5. XI. 1980.

Centrul de chimie-Timişoara, în colaborare cu Centrul de cercetări pentru coloranţi organici, din cadrul Institutului de cercetări chimice-Bucureşti, şi Facultatea de tehnologie chimică, din cadrul Institutului politehnic „Traian Vuia" din Timişoara, organizează la Timişoara, în perioada 8—10 octombrie 1982, simpozionul cu tema: „Cercetări şi aspecte aplicative în domeniul intermediarilor, auxiliarilor şi coloranţilor organici de sinteză".

Lucrările simpozionului se vor desfăşura în şedinţe plenare şi pe secţiuni.

Concluziile vor fi dezbătute în cadrul unei mese rotunde la care vor participa beneficiarii şi cercetătorii din domeniul respectiv.

Numele participanţilor şi textul lucrărilor ce se vor prezenta la simpozion se vor comunica, pînă la data de 30 iunie 1982, pe adresa:
Centrul de chimie,
Bd. Mihai Viteazul nr. 24, Timişoara.

DINU ZĂVOIANU
ȘTEFAN PERIȘANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
CONSTANTIN BORNAZ
VALERIU GĂMAN
ALEXANDRU RĂDULESCU

Structura și reactivitatea nitrililor

Căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați derivați de la benzilidenfenilacetonitril

C.Z. 547, 239. 2; 541. 6

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea nitrililor se determină căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa, beta — nesaturați derivați de la benzilidenfenilacetonitril. Se constată influența structurii moleculare asupra valorilor căldurilor de combustie a nitrilor studiați.

The heats of combustion and formation of some unsaturated alpha-beta-nitriles derived from benzylidenphenylacetonitrile were determined in order to establish some relations between their structure and reactivity. The influence of the molecular structure on the combustion heats values of the studied nitriles is evident.

Для установления связи между структурой и реакционоспособностью нитрилов были определены теплоты сгорания и образования некоторых нитрилов ненасыщенных производных бензилиденфенилацетонитрила. Было установлено влияние молекулярной структуры на величину теплоты сгорания изученных нитрилов.

Într-o serie de cercetări privind structura și reactivitatea nitrililor [1 — 3], s-a studiat influența exercitată de către un sistem conjugat de electroni π asupra vitezei reacției de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta-nesaturați, constatîndu-se creșterea constantelor de viteză și diminuarea valorilor energiilor de activare.

De asemenea, s-a mai observat că prezența în molecula nitrililor alfa, beta-nesaturați a unor substituenți respingători sau atrăgători de electroni duce la modificarea valorilor parametrilor de activare, entalpiei de activare ΔH^{++} și entropiei de activare ΔS^{++}.

În continuarea cercetărilor privind relațiile dintre structura și reactivitatea nitrililor, în această lucrare se prezintă rezultatele obținute prin determinarea căldurilor de combustie ale seriei de nitrili alfa, beta-nesaturați, derivați de la benzilidenfenilacetonitril (ΔH_c^0). Determinarea căldurii de combustie permite caracterizarea substanțelor studiate, fiind în strînsă legătură cu căldura de formare (ΔH_f^0). cu energia de conjugare a electronilor π, cu energia de rezonanță și cu tăria legăturii chimice. Totodată, cunoașterea acestor mărimi termochimice prezintă interes practic pentru determinarea efectelor termice ale reacțiilor la care participă substanțele respective.

În lucrare s-au determinat căldurile de combustie ale următorilor nitrili: benzilidenfenilacetonitril, *o*-nitrobenzilidenfenilacetonitril, *m*-nitrobenzilidenfenilacetonitril, *p*-dimetilaminobenzilidenfenilacetonitril și *p*-metoxibenzilidenfenilacetonitril.

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, chim. ȘTEFAN PERIȘANU, chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, chim. VALERIU GĂMAN și chim. ALEXANDRU RĂDULESCU, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică adiabatică tip Gallenkamp CB-110, asigurîndu-se pe toată durata determinării existența unei diferențe de temperatură nule între incinta interioară și cea exterioară a calorimetrului. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se pot aproxima căldurile de combustie cu suficientă precizie 0,002—0,003°. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom—nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm), la temperatura de 25°C.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal/grd. prin efectuarea combustiei acidului benzoic [6].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant, ΔU_c, a fost efectuată prin folosirea relației:

$$\Delta U_c = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

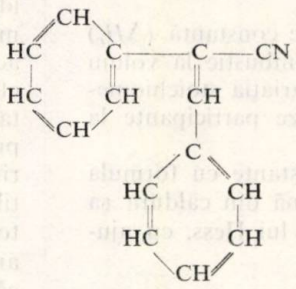
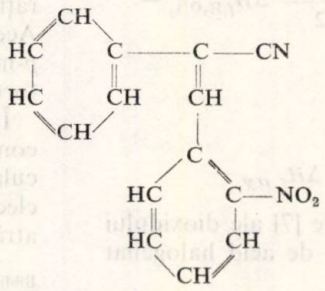
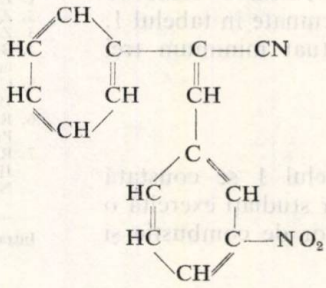
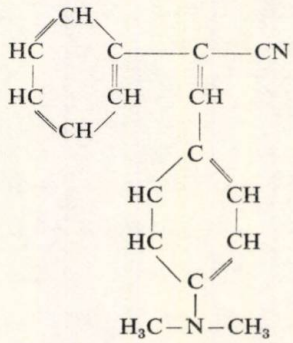
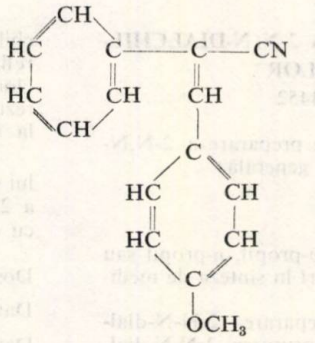
unde:

C este capacitatea calorică totală a sistemului, cal/grd;

Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;

Tabelul 1

CĂLDURILE DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE A UNOR NITRILI ALFA-BETA-NESATURAŢI DERIVAŢI DE LA BENZILIDENFENIL ACETONITRIL

Substanţa	Formula	$-\Delta H_c^0$, kcal · mol^{-1}	ΔH_f^0, kcal · mol^{-1}
Benzilidenfenilacetonitril		1870,7	66,1
o-Nitrobenzilidenfenilacetonitril		1796,28	36,29
m-Nitrobenzilidenfenilacetonitril		1793,68	34,23
p-Dimetilaminobenzilidenfenilacetonitril		2170	11,3
p-Metoxibenzilidenfenilacetonitril		1921	10,02

Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom—nichel, cal;

ΔT — variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [6].

Căldura de combustie la presiune constantă (ΔH_c) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant (ΔU_c), avînd în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

Căldura de formare a unei substanțe cu formula generală $C_mH_nN_pO_qX_r$ se determină din căldura sa de combustrie (ΔH_c), potrivit legii lui Hess, cu ajutorul relației:

$$\Delta H_f^0 = -\Delta H_c^0 - m\Delta H_{f,CO_2} - \frac{(n-r)}{2}\Delta H_{f,H_2O(l)} - \frac{r}{2}\Delta H_{f,HX}$$

unde:

$$\Delta H_{f,CO_2},\ \Delta H_{f,H_2O(l)} \text{ și } \Delta H_{f,HX}$$

sînt căldurile de formare cunoscute [7] ale dioxidului de carbon, ale apei și ale soluției de acid halogenat obținut.

Căldurile de combustie și de formare standard ale substanțelor studiate sînt consemnate în tabelul 1. Pentru fiecare compus s-au efectuat minimum trei determinări.

Discutarea rezultatelor

Din datele consemnate în tabelul 1 se constată că structura moleculară a nitrililor studiați exercită o influență asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare; astfel o căldură de formare scăzută arată că substanța dată prezintă legături puternice, ceea ce îi conferă o mai mare stabilitate. În cazul *o*-nitrobenzilidenfenilacetonitrilului are loc suprapunerea efectelor atrăgătoare de electroni $-I$ și $-E$, ceea ce duce la o destabilizare a moleculei (*o*-nitrobenzilidenfenilacetonitrilul prezintă o căldură de formare mai ridicată, comparativ cu *m*-nitrobenzilidenfenilacetonitrilul). În poziția meta se manifestă numai efectul inductiv $-I$, fapt care mărește puțin stabilitatea moleculei. Se constată că ambii derivați nitro prezintă o mai mare stabilitate decît nitrilul de referință (benzilidenfenilacetonitrilul). În cazul *p*-dimetilaminobenzilidenfenilacetonitrilului, efectul respingător de electroni $+E$ al substituentului *p*-dimetilamino- determină o stabilitate și mai mare a moleculei, căldura de formare fiind sensibil scăzută în comparație cu valorile obținute pentru nitrilii anteriori. Aceeași constatare se observă și în cazul nitrilului *p*-metoxibenzilidenfenilacetonitril, a cărui căldură de formare este de asemenea scăzută.

În concluzie, rezultatele obținute confirmă unele constatări anterioare [1], după care stabilitatea moleculară este determinată de efectele respingătoare de electroni $+I$ și $+E$ și poate fi diminuată de efectele atrăgătoare de electroni $-I$ și $-E$.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., și CAVADIA, E., Rev. Chim. București, **22**, 1971, p.129.
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria St. Naturii Univ. București, **2**, 1971, p. 183.
4. BÉJAUD, M., MION, L., TAILLADES, J. și COMMEYRAS. Tetrahedron **31**, nr. **5**, 1975, p. 403.
5. CIOCAZANU., I. DOGARU, V. și ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. **27**, 1976, p. 4.
6. ROSSINI, F. D., Experimental Thermochemistry, cap. 3, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
7. ROSSINI, F. D., WAYMAR, D. D., EVANS, W. H., LEVINE, S. și JEFFE, I. Selected Value of Chemical Thermodynamic Properties, part. I, National Bureau of Standars, Circular 500, 1961.

Intrat în redacție: 12. XII. 1980

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 2-N,N-DIALCHILAMINOETILCLORURILOR
BREVET R.S.R. Nr. 74452

Invenția se referă la un procedeu de preparare a 2-N,N-dialchilaminoetilclorurilor cu formula generală:

$$R_2N-CH_2CH_2Cl$$

în care R reprezintă un radical etil, izo-propil, *n*-propil sau n-butil, substanțe utilizate ca intermediari în sinteza de medicamente.

În procedeul conform invenției, prepararea 2-N-N-dialchilaminoetilclorurilor se face prin clorurarea 2-N,N-dialchilaminoeterului cu clorură de tionil, la temperatura de reflux. Ca mediu de reacție se utilizează tricloretilena, tetracloretilena sau tetracloretanul simetric, iar masa de reacție rezultată în urma clorurării se alcalinizează cu NaOH solid la temperatura mediului ambiant.

Aplicarea invenției aduce avantajul că prepararea produsului se face direct, fără separarea și purificarea intermediarilor, a 2-N,N-dialchilaminoetilclorurilor, printr-o tehnică simplă cu obținerea unor randamente mărite.

Dosar Nr. 94125 — Intr. Cl²: C 07 C 87/10

Data înregistrării: 22.05.1978 — Titular: Întreprinderea de

Data publicării: 30.08.1980 — medicamente-București

PETRE V. MERCEA

Difuziunea gazelor rare prin polietilentereftalat

C.Z. 678.674'524'420; 539.217

S-au determinat coeficienții de permeabilitate, difuziune și solubilitate ai: He, Ne, Ar, Kr, Xe și N_2 într-o membrană de polietilentereftalat. La 73°C a fost pusă în evidență tranziția polimerului din stare vitroasă în stare înalt elastică. Pentru gazele studiate au fost determinate energiile de activare a procesului de permeație. Rezultatele experimentale sînt interpretate în conformitate cu modelele difuziei gazelor prin polimeri [1—3].

Permeability, diffusion and solubility coefficients have been measured for: He, Ne, Ar, Kr, Xe and N_2 in a polyethyleneterephthalate) sheet. The glass transition of the polymer was found at 73°C. For the studied gases the activation energies of permeation through the polymer were determined. The experimental results were discussed according to the models of gas diffusion through polymers [1—3].

Определялись коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости He, Ne, Ar, Kr, Xe и N_2 в полиэтилентерефталатовой мембране. При температуре 73°C выделяли переход из стеклообразного состояния в высокоупругое состояние полимера. Для исследуемых газов определяли энергии активаций процесса проницаемости. Результаты исследованных трактованы согласно моделям диффузии газов в полимерах [1—3].

Lucrarea își propune să determine parametrii și mecanismele implicate la difuziunea gazelor rare printr-o membrană de polietilen-tereftalat, în scopul obținerii datelor de proiectare a unei unități de separare și purificare a gazelor rare, dintr-un amestec de gaze rare și azot.

Relații teoretice

În general, acceptat este [3] faptul că, într-o membrană de polimer, difuziunea staționară a gazelor rare, datorată unui gradient de presiune, $p - p_0$, este descrisă de ecuația Fick:

$$\frac{dQ}{dt} = -D\frac{dC}{dx} \tag{1}$$

iar solubilitatea S a gazului în polimer se supune legii lui Henry:

$$C = S \cdot p \tag{2}$$

Considerînd coeficientul de difuziune D independent de concentrația C de gaz din membrana cu grosimea d se obține:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{D \cdot S}{d}(p - p_0) \tag{3}$$

Fiz. PETRE V. MERCEA, Comitetul de stat pentru energia nucleară, Rîmnicu Vîlcea.

Definind coeficientul de permeabilitate:

$$P = D \cdot S \tag{4}$$

din (3) rezultă pentru permeabilitate expresia:

$$P = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{d}{p - p_0} \tag{5}$$

În regim nestaționar, folosind ecuația de gradul doi a lui Fick:

$$D\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{dC}{dt} \cdot \tag{6}$$

și cunoscînd condițiile la limită și inițiale, se obține o relație [4, 6—8] pentru coeficientul de difuziune D:

$$D = \frac{d^2}{6\theta} \tag{7}$$

În figura 1 este prezentată forma tipică a unei izoterme de difuziune fickiană.

Tehnica experimentală

Gazele difuzante: He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 de puritate peste 99,99%, au provenit din butelii metalice. Membranele de polietilentereftalat (PET), 48—50% cristalin, de 52 μm grosime, au fost produse prin topire din materie primă și dublă etirare.

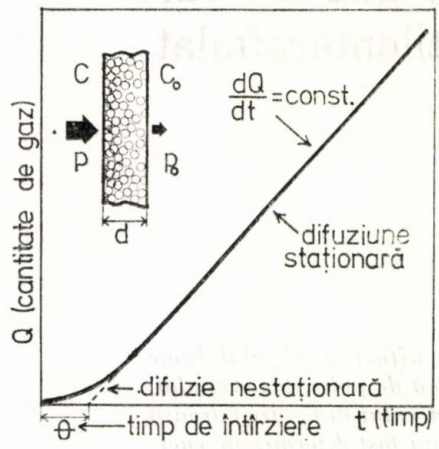


Fig. 1. Izotermă de difuziune a gazelor.

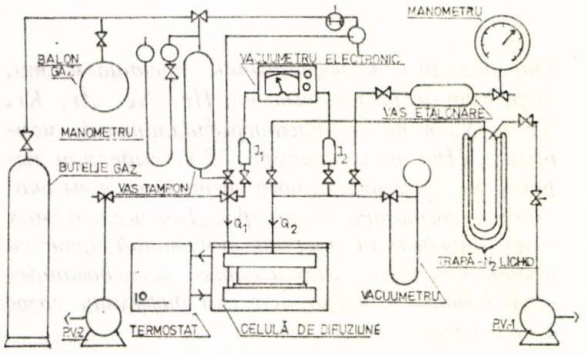


Fig. 2. Instalația de difuziune.

Instalația experimentală (fig. 2), a fost realizată astfel încît să permită urmărirea în timp a cantității de gaze ce difuzează prin membrana de polimer [5, 6]. În principal, ea este compusă dintr-o celulă de difuziune și două linii de lucru.

Celula de difuziune, dispusă într-o incintă termostatată, este formată din două flanșe de oțel inoxidabil, între care se dispune membrana, degresată și uscată în prealabil. Celula se separă astfel în două camere: de înaltă și de joasă presiune, legate la liniile de probă, respectiv de analiză.

Restul instalației este realizat integral din sticlă Pyrom.

Inițial, linia de analiză și camera de joasă presiune a celulei de difuziune, respectiv linia de probă și camera de înaltă presiune, sînt vidate separat timp de cîteva ore, pentru curățirea traseelor și degazarea membranei. După aceasta, se admite, din vasul-tampon, $V_0 \cong 250$ cm³, în linia de probă și în camera de înaltă presiune gazul difuzant la o presiune de aproximativ 700 torr. Se realizează astfel gradientul de presiune, $p - p_0 \cong p$, deoarece $p_0 \ll p$, care determină gazul să difuzeze prin membrana de polimer.

Rezultate experimentale

Pentru fiecare gaz studiat se reprezintă creșterea izotermă, $T = 23°C$, a presiunii p_0, în volumul V etalonat al liniei de analiză, în funcție de timpul t.

Printr-un program de regresie liniară s-au determinat panta porțiunii staționare, $\frac{dp_0}{dt}$ și timpul de întîrziere θ, pe care, introducîndu-le în relațiile (4), (5) și (7), cu condiția $p - p_0 \cong p$, se obține [5]:

$$P = \frac{dp_0}{dt} \cdot \frac{V \cdot d}{A \cdot p} \cdot \frac{T}{273} \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm)} \quad (8)$$

$$D = \frac{d^2}{600 \cdot \theta} \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (9)$$

$$S = \frac{P}{10 \cdot D} \text{ (cm}^3 \text{ gaz/cm}^3 \text{ polimer)} \quad (10)$$

unde:

A este aria utilă a membranei;
T — temperatura de lucru.

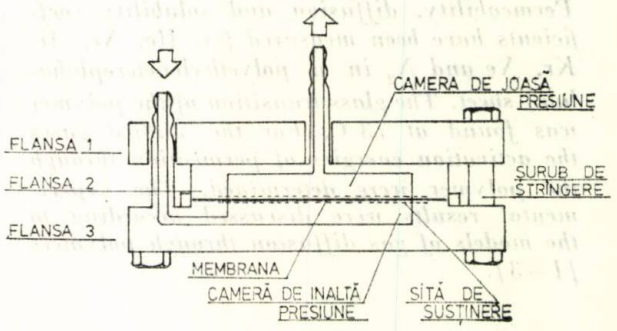


Fig. 3. Celula de difuziune.

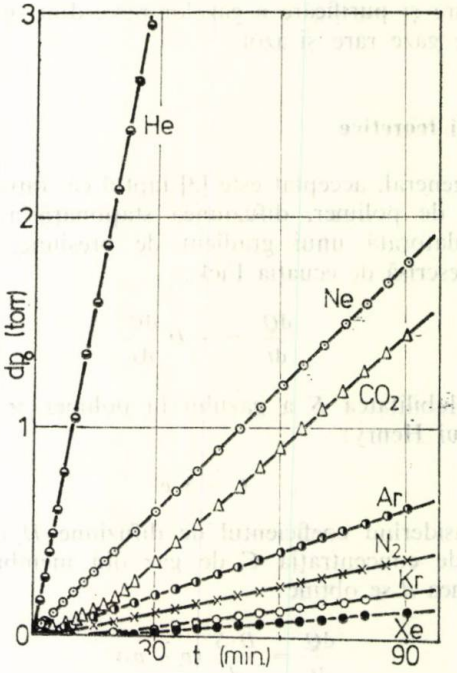


Fig. 4. Difuziunea izotermă a gazelor rare, la 23°C, prin polietilentereftalat.

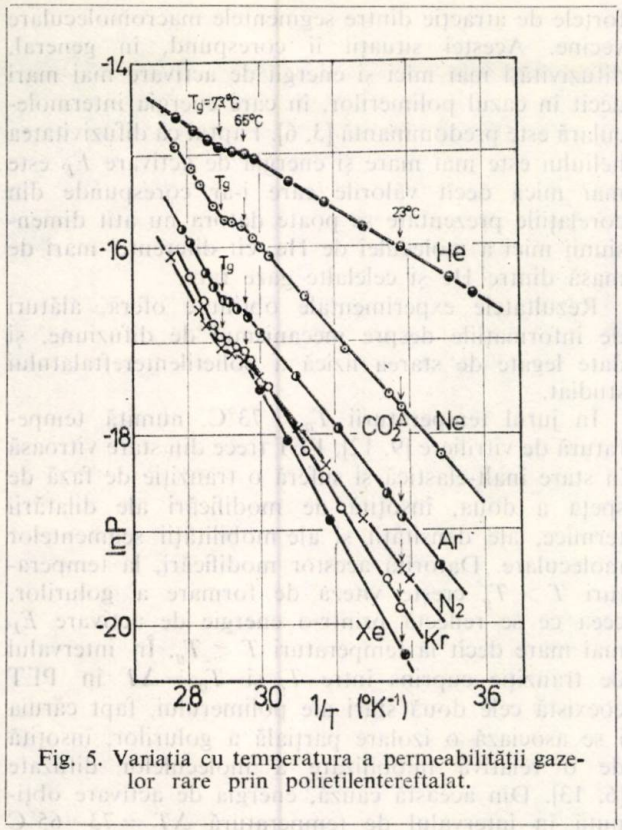


Fig. 5. Variația cu temperatura a permeabilității gazelor rare prin polietilentereftalat.

Rezultatele obținute pentru difuziunea gazelor rare și a N_2 prin PET sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRII DE DIFUZIUNE A GAZELOR RARE ȘI A AZOTULUI ÎN POLIETILENTEREFTALAT LA 23°C

Gaz	P, ($cm^3 \cdot mm/cm^2 \cdot s \cdot atm$) $\cdot 10^{-8}$	D, (cm^2/s) $\cdot 10^{-7}$	S, ($cm^3 gaz/cm^3$ polimer) $\cdot 10^{-2}$
He	11,1	12,4	0,9
Ne	2,0	1,7	1,18
Ar	0,68	0,18	3,78
Kr	0,25	0,017	14,7
Xe	0,15	—	—
N_2	0,37	0,11	3,36

În experiențe de difuziune de acest gen valorile lui D și S obținute din relațiile (9) și (10) sînt afectate de eroarea mare cu care se determină timpul de întîrziere θ. Teoretic, s-a arătat [8] că dacă panta porțiunii staționare $\frac{dp_0}{dt}$ se obține cu o eroare relativă de 3—5%, θ va fi afectat de o eroare relativă de cel puțin 5 ori mai mare. Din acest motiv, tabelul 1 este incomplet pentru Xe și nu s-a determinat variația lui D cu temperatura.

În continuare, s-a determinat variația permeabilității P pentru: He, Ne, Ar, Kr, Xe și N_2 în intervalul de temperatură 280—360 K. Rezultatele obținute sînt date într-o reprezentare Arhenius în figura 5.

Difuziunea gazelor în polimeri fiind un proces activat termic, variația permeabilității și a coeficientului de difuziune cu temperatura este de forma [6, 10]:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{kT}\right) \tag{11}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \tag{12}$$

unde:

P_0 și D_0 sînt factori preexponențiali;

E_P și E_D — energiile de activare a proceselor de permeație și difuziune.

Pentru seria de gaze studiate, valorile energiei de activare a procesului de permeație E_P s-au calculat, pe intervale de temperatură, din panta dreptelor din figura 5. Rezultatele sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

ENERGIILE DE ACTIVARE E_P A PERMEAȚIEI GAZELOR RARE ÎN POLIETILENTEREFTALAT

Gaz	T, K	E_P, kcal/mol
He	280—338	4,9
	338—346	1,35
	346—360	5,7
Ne	299—338	9,3
	338—346,5	3,7
	346,5—355,5	12,2
Ar	298—339	10,1
	339—345,5	4,4
	345,5—358	14,6
Kr	299—337,5	12,8
	337,5—346,5	5,6
	346,5—356	16,8
N_2	299—338	10,4
	338—346	4,3
	346—358	15,8
Xe	299—325	14,6

Interpretarea rezultatelor

Datele experimentale prezentate anterior oferă informații atît despre mecanismul de difuziune al gazelor prin polimer, cît și despre starea fizică a polimerului.

Polietilentereftalatul (PET) este un polimer termoplastic și termorezistent care cristalizează ușor și se înmoaie la 270°C, fără a se descompune [9]. La temperatura ambiantă, PET studiat este format din regiuni cristaline, 48—50% din volum, și regiuni amorfe. În asemenea cazuri se consideră că difuziunea gazelor, fiind un proces care presupune o mișcare cooperativă a moleculelor de gaze și a segmentelor de polimer, are loc cu precădere prin regiunile amorfe, cele cristaline fiind opace pentru moleculele difuzante. Fluctuația termică a segmentelor de polimer adiacente dă naștere golurilor care permit deplasarea prin salturi a moleculelor de gaze. Dimensiunea și frecvența de formare a golurilor sînt determinate de aportul relativ al energiei intermoleculare, care este implicată în separarea segmentelor de polimer, și al

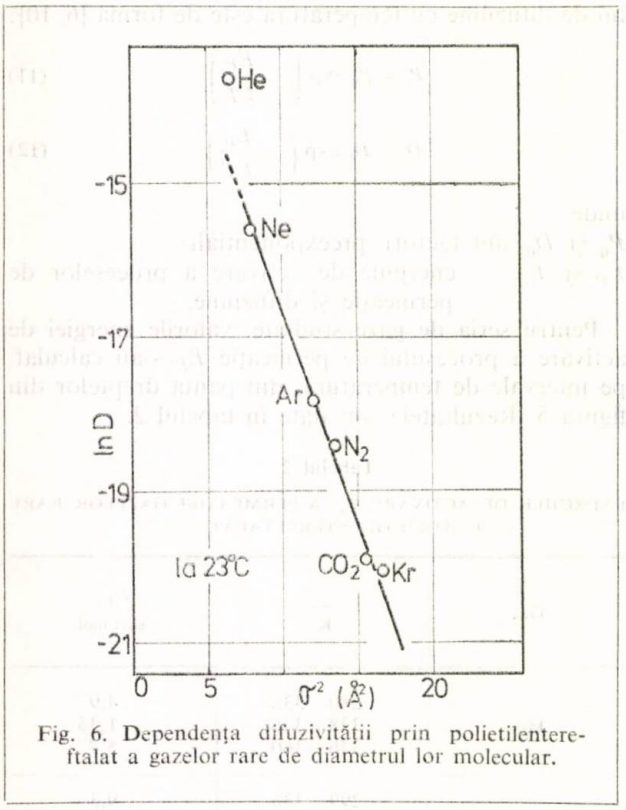


Fig. 6. Dependența difuzivității prin polietilentereftalat a gazelor rare de diametrul lor molecular.

energiei intramoleculare, rezultată din atracția a două segmente vecine. Pentru o temperatură dată, frecvența de salt a moleculelor de gaze și, implicit, cantitatea de gaze ce difuzează prin polimer depind de structura polimerului și de frecvența de formare a golurilor, respectiv de dimensiunea moleculelor difuzante [1, 3, 6].

La difuziunea unei serii de gaze, între coeficienții de difuziune la o temperatură dată T, se poate scrie cu bună aproximație o relație de forma:

$$\ln D_T = \ln D_{T_0} - \omega\sigma^n \qquad (13)$$

unde D_{T_0} și ω sînt constante caracteristice polimerului, σ este diametrul molecular efectiv [3], iar n — o constantă egală cu unitatea pentru polimeri cu macromolecule foarte flexibile și energie intermoleculară predominantă, de exemplu cauciucurile, și aproximativ 2 pentru polimeri cu macromolecule puțin flexibile, a căror rotație este frînată, avînd energie intramoleculară predominantă; polipropilenă, celuloză etc.

O corelație similară cu (13), avînd aceleași implicații asupra mecanismului de difuziune, se poate face între energiile de activare a procesului de permeație E_P și diametrul moleculelor de gaz difuzante:

$$\ln E_P = \ln E_{P_0} + \omega\sigma^n \qquad (14)$$

unde E_{P_0} și ω sînt constante caracteristice polimerului, iar n trebuie să ia pentru un polimer dat aceeași valoare ca în (13).

Pentru membranele de PET studiate, difuzivitatea D și energiile de activare ale permeației E_P gazelor rare depind liniar cu pătratul diametrului σ al moleculelor difuzante (fig. 6 și 7).

În acest caz, avînd n egal cu 2, rezultă că mecanismul de difuziune prin polietilentereftalat a gazelor rare rolul predominant îl au energia intramoleculară și forțele de atracție dintre segmentele macromoleculare vecine. Acestei situații îi corespund, în general, difuzivități mai mici și energii de activare mai mari decît în cazul polimerilor, în care energia intermoleculară este predominantă [3, 6]. Faptul că difuzivitatea heliului este mai mare și energia de activare E_P este mai mică decît valorile care i-ar corespunde din corelațiile prezentate se poate datora nu atît dimensiunii mici a moleculei de He, cît diferenței mari de masă dintre He și celelalte gaze rare.

Rezultatele experimentale obținute oferă, alături de informațiile despre mecanismul de difuziune, și date legate de starea fizică a polietilentereftalatului studiat.

În jurul temperaturii $T_g = 73°C$, numită temperatură de vitrifiere [9, 12], PET trece din stare vitroasă în stare înalt-elastică și suferă o tranziție de fază de speța a doua, însoțită de modificări ale dilatării termice, ale densității și ale mobilității segmentelor moleculare. Datorită acestor modificări, la temperaturi $T > T_g$ crește viteza de formare a golurilor, ceea ce se reflectă printr-o energie de activare E_P mai mare decît la temperaturi $T < T_g$. În intervalul de tranziție cuprins între T_g și $T_g - \Delta T$ în PET coexistă cele două stări ale polimerului, fapt căruia i se asociază o izolare parțială a golurilor, însoțită de o relativă imobilizare a moleculelor difuzate [6, 13]. Din această cauză, energia de activare obținută în intervalul de temperatură $\Delta T = 73-65°C$ este mai mică decît cea în stare vitroasă, $T < T_g - \Delta T$ sau decît în stare înalt elastică $T > T_g$. Asemenea altor polimeri cristalini, în PET variațiile energiei de activare E_P în cele trei stări ale polimerului cresc cu creșterea dimensiunii moleculelor difuzante.

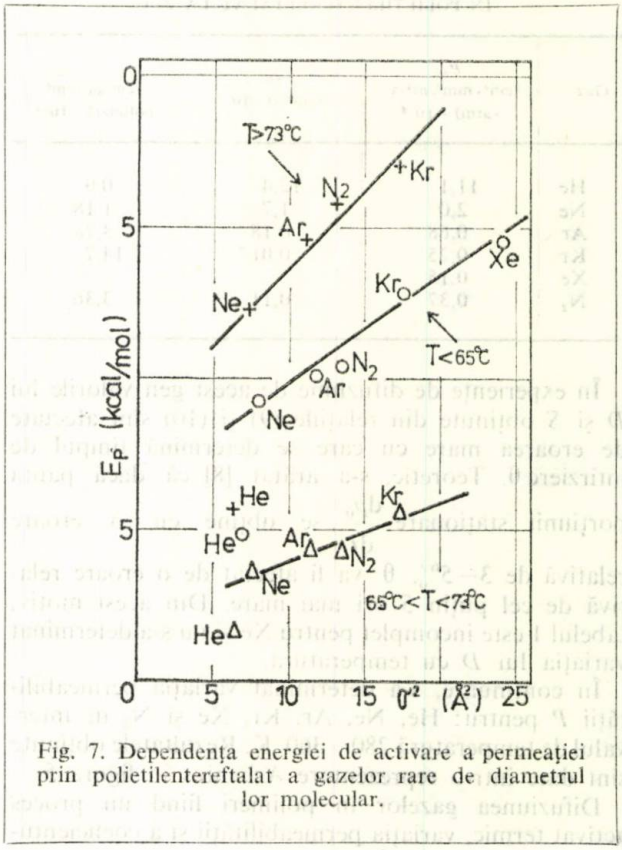


Fig. 7. Dependența energiei de activare a permeației prin polietilentereftalat a gazelor rare de diametrul lor molecular.

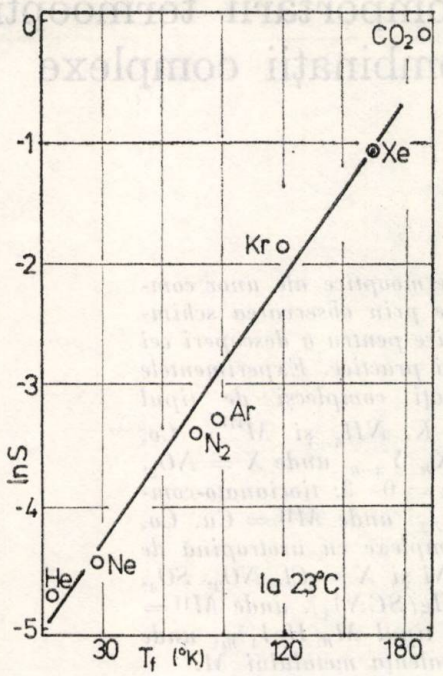


Fig. 8. Solubilitatea gazelor rare în funcție de temperatura lor de fierbere, la 1 atm.

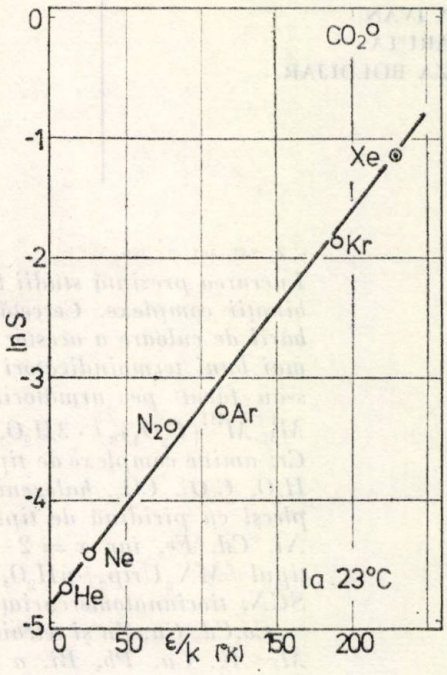


Fig. 9. Corelație de tip Jolley-Hildebrand a solubilității gazelor rare în polietilentereftalat.

Printr-o analiză termodinamică [2] s-a arătat că la o temperatură dată T solubilitatea S a gazelor într-un polimer organic este în mod satisfăcător dată de o relație de forma:

$$\ln S_T = A\left(\frac{\varepsilon}{k}\right) + \ln B \qquad (15)$$

unde:

A este o constantă ce depinde de temperatura de lucru T;

ε/k — constanta de forță Lenard-Jones;

B — o constantă caracteristică polimerului.

De asemenea, pentru o serie de polimeri [6, 11, 14], s-a arătat că există o dependență liniară a solubilității S cu temperatura critică T_c și de fierbere T_f a gazului difuzant.

Corelarea solubilității gazelor rare în membranele studiate cu temperaturile de fierbere la 1 at și constantele de forță ε/k sînt reprezentate în figurile 8 și 9.

Din figurile 8 și 9, se constată o bună concordanță între valorile solubilității Xenonului obținute prin extrapolare.

Concluzii

Pentru membrana de polietilentereftalat studiată, valorile determinate ale: permeabilității, coeficienților de difuziune, solubilității și energiilor de activare a permeației gazelor rare sînt în concordanță cu modelele teoretice ale difuziunii gazelor prin polimeri cristalini.

Potrivit acestor modele teoretice, comportarea particulară a heliului pare să sugereze că, în procesele dinamice, difuziunea și permeația, pentru moleculele cu dimensiuni comparabile He—Ne, diferențele mari dintre parametrii de difuziune pot fi atribuite diferențelor mari de mase dintre aceste molecule. Un studiu ulterior al difuziunii H_2 și D_2 ar aduce informații suplimentare asupra particularităților difuziunii gazelor cu molecule mici și ușoare.

Polietilentereftalatul studiat prezintă o permselectivitate ridicată pentru perechile de gaze HeN_2, $Ne—N_2$; $\frac{P_{He}}{P_{N_2}} = 30\,\frac{P_{Ne}}{P_{N_2}} = 6$. Aceasta face ca PET să fie apt pentru a fi folosit la obținerea heliului și neonului dintr-un amestec de gaze conținînd He, Ne și N_2. Permeabilitatea celorlalte gaze rare fiind comparabilă cu cea a azotului (tabelul 1) face ca separarea lor de azot să fie mult mai anevoioasă decît în cazul He și Ne.

În concluzie, polietilentereftalatul studiat, avînd și caracteristici mecanice superioare, poate fi folosit la obținerea He și Ne. Modelul și calculul teoretic al unității de separare în funcție de starea inițială a amestecului de gaze și concentrațiile finale de He și Ne vor constitui subiectul unui studiu ulterior.

Bibliografie

1. BARRER, R. M. și SKIROW, G., J. Polym. Sci, 3, 1948, p. 549.
2. JOLLEY, J. E. și HILDEBRAND, J. H., J. Am. Chem. Soc., 450, 1958, p. 1050.
3. PERRY, E. S., "Progress in Separation and Purification", Wiley, New York, 1968, p. 143—163.
4. TSHUNDY, J. A. „Diffusion in Polymers", Teză de doctorat, 1964.
5. EVANS, F. P. și colab., Raport A.W.R.E. nr. 0—45/63, 1963.
6. CRANK, J. și PARK, G. S., „Diffusion in Polymers", Academic Press London, 1968, p. 41—73.
7. TOBOLSKY, A. V. și MARK, H. "Polymers Science and Materials", Wiley, New York, 1971, p. 247—266.
8. SIEGEL, R. D., și COUGHLIN, R. W., J. Appl. Polym. Sci., 14, 1970, p. 3 145.
9. MUREȘAN, I. „Chimia macromoleculelor", Ed. didactică și pedagogică, 1977, p. 163.
10. BARRER, R. M., „Diffusion in and through Polymers", Cambridge Univ. Press, London, 1941.
11. MICHAELS, A. S., și BIXLER, H. J., J. Polym. Sci., 50, 1961, p. 413.
12. KOLB, H. J. și IZARD, E. F., J. Appl. Phys., 20, 1949, p. 546.
13. MEARES, P. J., J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 3 415.
14. VAN AMERONGEN, Rubb. Chem. Technol., 37, 1964, p. 1 065.

Intrat în redacție: 28. VIII. 1980

GEORGE DINU CISMARU
EUGENIA IVAN
LIDIA PARUTA
ARTEMIZA BOLDIJAR

Studiul comportării termooptice a unor combinații complexe

C.Z. 547, 461, 2; 386

Lucrarea prezintă studii termoanalitice și termooptice ale unor combinații complexe. Cercetările au fost făcute prin observarea schimbării de culoare a acestor compuși la încălzire pentru a descoperi cei mai buni termoindicatori folosiți în scopuri practice. Experimentele s-au făcut pe următorii compuși: oxalați complecși de tipul $M^{I}_{3}[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, *unde* $M^{I} = Na, K, NH_4$ *și* $M^{III} = Co, Cr$; *amine complexe de tipul* $[Co(NH_3)_{6-n}X_n]Y_{3-n}$, *unde* $X = NO_2, H_2O, C_2O_4, CO_3$, *halogeni,* $Y = Cl, I$ *și* $n = 0-3$; *tiocianato-complecși cu piridină de tipul* $[M^{II}Py_x(SCN)_2]$ *unde* $M^{II} = Cu, Co, Ni, Cd, Fe$, *iar* $x = 2-4$; *combinații complexe cu urotropină de tipul* $[MX_2Urtp_2] \cdot nH_2O$, *unde* $M = Co, Ni$ *și* $X = Cl, NO_3, SO_4, SCN$; *tiocianatomercuriați de tipul* $M^{II}[Hg(SCN)_4]$, *unde* $M^{II} = Co, Cd, Cu, Zn$ *și tetraiodiomercuriați de tipul* $M_n[HgI_4]_m$, *unde* $M = Ag, Cu, Pb, Bi$, *n și m depind de valența metalului M.*
În tabele sînt prezentate temperaturile și schimbarea culorii compușilor coordinativi studiați.

Thermoanalytical and thermooptical studies on some complex compounds are presented. The colour change at heating was observed in order to find the best thermo-indicators for practical purposes. Experiments were carried out on the following compounds: oxalate complex salts of the type $M^{I}_{3}[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, *where* $M^{I} = Na, K, NH_4$ *and* $M^{III} = Co, Cr$; *amine complex salts of the type* $[Co(NH_3)_{6-n}X_n]Y_{3-n}$, *where* $X = NO_2, H_2O, C_2O_4, CO_3$, *halogens,* $Y = Cl, I$ *and* $n = 0-3$; *thiocyanato-piridine compounds of the type* $[M^{II}Py_x(SCN)_2]$ *where* $M^{II} = Cu, Co, Ni, Cd, Fe$, *and* $x = 2-4$; *hexamethylene-tetramine complex salts of the type* $[MX_2Urtp_2] \cdot nH_2O$, *where* $M = Co, Ni$, *and* $X = Cl, NO_3, SO_4, SCN$; *tetrathiocyanato-mercurate complexes of the type* $M^{II}[Hg(SCN)_4]$, *where* $M^{II} = Co, Cd, Cu, Zn$, *and tetraiodomercurate complexes of the type* $M_n[HgI_4]_m$, *where* $M = Ag, Cu, Pb, Bi$, *while n and m depend on the M metal valence. The tables present the temperatures and colour changes of the studied complex compounds.*

В работе описываются термоаналитические и термооптические исследования некоторых комплексных соединений. Обследовалось изменения цвета этих соединений при нагревании с целью определить наилучшие термоиндикаторы практического применения. Подвергались исследованию следующие соединения: комплексные оксалаты типа $M^{I}_{3}[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, *где* $M^{I} = Na, K, NH_4$, *и* $M^{III} = Co, Cr$; *комплексные амины типа* $[Co(NH_3)_{6-n}X_n] \cdot Y_{3-n}$, *где* $X = NO_2, H_2O, C_2O_4, CO_3$ *галогены,* $Y = Cl, I$, *и* $n = 0-3$; *тиоцианатовые комплексы с пиридином типа* $[M^{II}Py_x(SCN)_2]$ *где* $M^{II} = Cu, Co, Ni, Cd, Fe$, *а* $x = 2-4$; *комплексные соединения с уротропином типа* $[MX_2Urtp_2] \cdot nH_2O$, *где* $M = Co, Ni$, *и* $X = Cl, NO_3, SO_4, SCN$; *тиоцианатомеркуриаты типа* $M^{II}[Hg(SCN)_4]$ *где* $M^{II} = Co, Cd, Cu, Zn$ *и тетраиодомеркуриаты типа* $M_n[HgI_4]_m$, *где* $M = Ag, Cu, Pb, Bi$, *n и m зависят от валентности металла M. В таблицах приводятся температуры и изменение цвета изученных координационных соединений.*

Dezvoltarea industriei constructoare de mașini, a industriei chimice și a altor sectoare industriale necesită și rezolvarea corectă a măsurării temperaturii, factor ce condiționează buna funcționare a unor mașini, instalații și agregate. În acest scop, sînt deseori utilizate substanțe care au capacitatea de a-și modifica culoarea inițială la o temperatură anumită, așa-numitele substanțe termoindicatoare.

Ing. GEORGE DINU CISMARU, dr. chim. EUGENIA IVAN, dr. chim. LIDIA PARUTA și chim. ARTEMIZA BOLDIJAR, Institutul de cercetări chimice. Centrul de chimie fizică — București.

Folosirea acestor substanțe la măsurarea temperaturii prezintă o serie de avantaje, menționate, de altfel, și în alte lucrări [1]. Faptul că temperatura se poate aprecia mai ușor cu o exactitate suficientă în locuri greu accesibile sau pe agregate în mișcare, fără să se utilizeze o aparatură specială, face ca domeniile de utilizare a acestor substanțe să fie din ce în ce mai numeroase.

Din studiile referitoare la proprietățile termoindicatoare ale unor combinații simple și complexe [2—5] reiese necesitatea stringentă a reconsiderării și com-

pletării acestora, ţinîndu-se seama de nivelul cerinţelor şi dezvoltării actuale ale industriei.

Datorită interesului crescînd pe care îl prezintă folosirea acestor substanţe la măsurarea temperaturii, în această lucrare se studiază comportarea termooptică a unor combinaţii complexe.

Partea experimentală

Experimentările au fost efectuate cu scopul de a se obţine noi date şi de a se verifica capacitatea unor combinaţii complexe de a funcţiona ca termoindicatori, respectiv domeniile lor de viraj.

Determinările termooptice au fost coroborate cu cele termoanalitice, în vederea explicării transformărilor chimice pe care le suferă combinaţiile studiate la schimbarea de culoare. Aceasta, datorită faptului că pentru o combinaţie chimică pot exista unul sau mai multe puncte de viraj termooptic, care au o corespondenţă pe curbele TG sau ATD, după natura transformărilor care au loc la încălzire.

Determinările s-au efectuat folosind un microscop cu masă Boetius-R.D.G. şi un dispozitiv constituit dintr-un bloc paralelipipedic cu dimensiunile de 150×80×10 mm, din aluminiu, pentru temperaturi sub 500°C şi din oţel, pentru temperaturi de peste 500°C, încălzite prin intermediul unui sistem termoreglabil. Pentru reglaj şi comparaţie, într-un orificiu practicat în blocul metalic la 0,5 mm de suprafaţă s-a introdus un termocuplu Pt—PtRh.

Avîndu-se în vedere obţinerea unor termoindicatori care să corespundă calitativ cerinţelor actuale, s-a luat ca temperatură de viraj temperatura la care schimbarea de culoare are loc în 1—2 s.

Rezultate şi discuţii

În cadrul lucrării s-a studiat o serie de combinaţii complexe din următoarele clase:

— oxalaţi complecşi;
— amine complexe;
— tetratiocianato — combinaţii;
— tiocianato — combinaţii cu piridină;
— tetraiodomercuriaţi.

Oxalaţi complecşi

Oxalaţii complecşi de tipul $M_3^I\,[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, în care M^I = Na, K, NH_4 şi M^{III} = Co, Cr, sînt compuşi cristalini coloraţi în verde şi violet.

Determinările termooptice efectuate cu condus la stabilirea domeniului de viraj al acestor combinaţii complexe. Astfel, oxalaţii complecşi ai cobaltului prezintă un viraj al culorii de la verde la negru, trecînd prin roz, în domeniul de temperaturi cuprins între 130 şi 280°C.

Oxalaţii complecşi ai cromului, de culoare verde sau violet, cu nuanţe verzui, virează la galben la temperaturi mai ridicate, în intervalul 320—450°C.

Schimbarea culorii este datorată descompunerii termice a acestor combinaţii complexe. În cazul oxalaţilor complecşi ai cobaltului, descompunerea are loc în două etape, prima etapă conduce la formarea oxalatului de cobalt, cea de-a doua etapă la oxid de cobalt, ceea ce explică trecerea de la culoarea verde prin roz şi apoi în negru.

Descompunerea oxalaţilor complecşi ai cromului pînă la cromat coincide cu virajul de culoare al acestora de la verde—închis la galben.

Datele privind comportarea termooptică a acestor substanţe sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPORTAREA TERMOOPTICĂ A OXALAŢILOR COMPLECŞI

Combinaţia complexă	Temperatura de viraj, °C	Schimbarea culorii
$K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	130	verde închis → roz (etapa I)
$Na_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	280	roz → negru (etapa II)
	120	verde cenuşiu → roz (etapa I)
	280	roz → negru (etapa II)
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	450	verde închis → galben
$Na_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	360	verde închis → galben
$(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	320	verde închis → galben

Amine complexe

Printre substanţele termosensibile citate de unii autori [4] sînt şi unele săruri complexe ale cobaltului cu amoniac de tipul $[Co(NH_3)_{6-n}X_n]Y_{3-n}$, unde X— grupa coordinată poate fi NO_2, H_2O, C_2O_4, CO_3, halogeni (Cl, Br, I), iar Y—Cl, Br, $n = 0—3$.

Din această grupă, au fost selectate pentru studiu cîteva amine complexe ale cobaltului, care prezintă culori de viraj mai deosebite, şi anume: cloro- şi iodohexamina de cobalt $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ şi $[Co(NH_3)_6]I_3$, cloropentamina de cobalt $Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, carbonatotetramina de cobalt $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$.

Combinaţiile studiate sînt frumos colorate în nuanţe de roşu, stabile în timp, cu un domeniu de viraj între 200 şi 230°C.

Curbele de descompunere termică a acestor amine complexe arată că virajul de culoare se datoreşte formării fie a halogenurii respective, fie a oxidului de cobalt (II).

Tabelul 2 redă virajul de culoare pentru fiecare combinaţie complexă din această grupă cu indicarea temperaturii respective.

Tabelul 2

COMPORTAREA TERMOOPTICĂ A AMINELOR COMPLEXE DE COBALT

Combinaţia complexă	Temperatura de viraj, °C	Schimbarea culorii
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	230	roşu-violet → albastru-închis
$[Co(NH_3)_6]I_3$	200	roşu-portocaliu → negru
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	225	roşu-purpuriu → albastru-închis
$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$	200	roşu-violet → negru

Combinaţii complexe cu tiocian şi piridină

Observaţiile unor cercetători indică aceste combinaţii ca substanţe termosensibile [6]. Sînt combinaţii

stabile, cu formula generală $[M^{II}Py_x(SCN)_2]$, unde $M^{II} = Cu, Co, Ni, Cd, Fe$, $x = 2-4$ şi se prezintă în culori caracteristice ionilor metalici corespunzători.

Virajul de culoare al acestor combinaţii este cuprins între 145 şi 250°C (tabelul 3).

În ceea ce priveşte mecanismul de descompunere termică a complecşilor tiocianici cu piridină, se presupune că în primele etape are loc o pierdere treptată a moleculelor de piridină [6], concomitent cu formarea unui amestec de sulfat şi sulfură, care prin oxidare trece total în sulfat. În final, are loc descompunerea sulfatului respectiv pînă la oxid.

Studiul termooptic şi termoanalitic al combinaţiilor din această clasă a scos în evidenţă faptul că virajul de culoare cel mai net apare în prima treaptă de descompunere, respectiv la eliminarea primelor molecule de piridină.

Tabelul 3

COMPORTAREA TERMOOPTICĂ A COMPLECŞILOR TIOCIANICI CU PIRIDINĂ

Combinaţia complexă	Temperatura de viraj, °C	Schimbarea culorii
$[CuPy_2(SCN)_2]$	145	verde-mazăre → castaniu
$[CdPy_2(SCN)_2]$	155	alb → negru
$[CoPy_4(SCN)_2]$	170	roz → negru
$[NiPy_4(SCN)_2$	250	bleu → galben
$[FePy_4(SCN)_2]$	225	galben → castaniu

Combinaţii complexe cu urotropină

Combinaţiile de tipul $[MX_2 \cdot Urtp_2] \cdot nH_2O$, în care $M = Co$ sau Ni şi $X = Cl$, NO_3, SO_4, SCN, se comportă ca substanţe termoindicatoare cu viraj la temperaturi mai joase, 70—120°C.

În cazul acestor combinaţii, virajul de culoare se datoreşte pierderii apei de cristalizare. Astfel, sărurile de cobalt de culoare roz virează în albastru sau violet, iar cele de nichel virează de la vernil la galben.

Rezultatele determinărilor termooptice pentru aceste combinaţii sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

COMPORTAREA TERMOOPTICĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE CU UROTROPINĂ

Combinaţia complexă	Temperatura de viraj, °C	Schimbarea culorii
$[CoCl_2 \cdot Urtp_2] \cdot 10H_2O$	70	roz → albastru
$[Co(NO_3)_2 \cdot Urtp_2] \cdot 10H_2O$	115	roz → albastru
$[CoSO_4 \cdot Urtp_2] \cdot 10H_2O$	100	roz → violet
$[Co(SCN)_2 \cdot Urtp_2] \cdot 10H_2O$	115	roz → albastru
$[NiCl_2 \cdot Urtp_2] \cdot 10H_2O$	105	vernil → galben
$[Ni(NO_3)_2 \cdot Urtp_2] \cdot 10H_2O$	117	vernil → galben

Combinaţii complexe ale mercurului cu tiocian

Sînt combinaţii de tipul $M^{II}[Hg(SCN)_4]$, unde $M^{II} = Co, Cd, Cu, Zn$. Combinaţiile respective sînt substanţe stabile în timp, divers colorate în funcţie de natura ionului metalic bivalent.

Aceste tetratiocianato-combinaţii sînt substanţe termosensibile cu un viraj net de culoare la temperaturi cuprinse între 185 şi 310°C (tabelul 5).

Virajul de culoare se datoreşte descompunerii acestor combinaţii, cînd are loc oxidarea grupărilor SCN la SO_2, CO_2 şi N_2, cu formarea în final a unui amestec de oxizi metalici de culoare cenuşie mergînd pînă la negru [7].

Tabelul 5

COMPORTAREA TERMOOPTICĂ A TETRATIOCIANATOMERCURIAŢILOR DE METALE BIVALENTE

Combinaţia complexă	Temperatura de viraj, °C	Schimbarea culorii
$Co[Hg(SCN)_4]$	270	albastru → negru
$Cd[Hg(SCN)_4]$	250	alb → cenuşiu
$Cu[Hg(SCN)_4]$	185	oliv → negru
$Zn[Hg(SCN)_4]$	310	alb → negru

Tetraiodomercuriaţi

Combinaţiile complexe de tipul $M_n[HgI_4]_m$, în care M = Ag, Cu, Pb, Bi, iar m şi n iau valori în funcţie de valenţa metalului M, posedă, de asemenea, capacitatea de a-şi modifica culoarea prin încălzire la o anumită temperatură.

Temperaturile de viraj ale acestor combinaţii sînt destul de diferite — de la 95°C, pentru tetraiodomercuriatul de argint, pînă la 225°C, pentru cel de bismut. Aşa cum reiese din tabelul 6, şi culorile de viraj, în cazul acestor combinaţii, sînt foarte variate.

Tabelul 6

COMPORTAREA TERMOOPTICĂ A TETRAIODOMERCURIAŢILOR DE ARGINT, CUPRU, PLUMB ŞI BISMUT

Combinaţia complexă	Temperatura de viraj, °C	Schimbarea culorii
$Ag_2[HgI_4]$	95	galben → portocaliu
$Cu[HgI_4]$	60	roşu → vişiniu
$Pb[HgI_4]$	115	portocaliu → galben
$Bi_2[HgI_4]_3$	225	brun → bej

Concluzii

Studiul termooptic efectuat asupra unor combinaţii complexe cu proprietăţi termoindicatoare a permis verificarea şi stabilirea domeniilor lor de viraj. Totodată, pe baza determinărilor termoanalitice, s-au explicat transformările chimice ce au loc în combinaţiile studiate la schimbarea de culoare.

Studiile efectuate au fost necesare în vederea selectării de substanţe termosensibile ce pot fi utilizate ca pigmenţi pentru paste sau vopsele termoindicatoare.

Bibliografie

1. VEZEANU, P. şi PĂTRAŞCU, ŞT., Măsurarea temperaturii în tehnică Ed. tehnică, Bucureşti, 1968, p. 323.
2. CIMPL, Z., KOSEKF., STANEK, M. şi KLAZAR, J., Strojirenstvi **15**, 1965, cls. 7.
3. DAY, J. H., Chem. Rev., **68**, nr. 6, 1968, p. 649.
4. MASAO MATSUI şi TARO NAKANISHI, J. Scient. Research Inst., **51**, nr. 1458, 1957, p. 159.
5. MASAO MATSUI, J. Scient. Research Inst., **51**, nr. 1459, 1957, p. 164.
6. ARMEANU, V., HORNAR, S., DIAMANDESCU, E., CĂLIN, C., COSMA, V., MAXIM, M., BĂLOIU, L. şi MARINESCU, L., Metrologia aplicată, **16**, nr. 2, 1969, p. 70.
7. CISMARU, G. D., PARUTA, L., IVAN, E. şi BOLDIJAR, A., Comunicare la Congresul naţional de chimie, Institutul central de chimie, Bucureşti, 1978, Rezumat în partea I, p. 155.

Intrat în redacţie: 24. VII. 1980

GHERGHINA TUDORACHE
EUGENIA ŞUFANĂ

Cationiţi anorganici pe bază de fosfor—titan

C.Z. 661. 183. 123. 2

În lucrare se prezintă condiţiile experimentale pentru obţinerea cationiţilor anorganici pe bază de fosfor — titan.

Cationiţilor sintetizaţi li s-a determinat capacitatea de schimb pentru diferiţi cationi, stabilitatea la temperatură şi radiaţii ionizante.

Pentru stabilirea structurii şi în vederea identificării grupelor ionogene, s-au efectuat spectrele de difracţie de raze X şi spectrele în IR.

The experimental conditions of obtaining inorganic cationites on the basis of phosphorus-titanium are described. The various cationes exchange capacity of their stability at heat and at ionical radiations are determined. X rays defraction spectra and IR spectra were performed with a view to identify the ionic groups and to establish their structure.

В статье приводятся экспериментальные условия для получения неорганических катионитов на основе фосфора — титана. Определялись следующие характеристики синтетизированных катионитов: обменная ёмкость для разных катионов, термостабильность и влияние ионизирующих излучений на стабильность. С целью определения структуры и идентификации ионогенных групп снимались дифракционные рэнтгеновские спектры и ИК спектры.

Cationiţii anorganici, spre deosebire de răşinile cationice, sînt rezistenţi la temperatura ridicată şi la doze mari de radiaţii ionizante [1—2].

În prezent se acordă o atenţie deosebită unor compuşi, ca: fosfaţii, tungstaţii, molibdaţii, arseniaţii, vanadaţii, de zirconiu, titan, staniu, ceriu, care sînt insolubili în majoritatea reactivilor şi care manifestă importante proprietăţi de schimb cationic [3—5].

Acest tip de cationiţi anorganici se utilizează din ce în ce mai mult la decontaminarea apelor reziduale, la concentrarea microcantităţilor de radioelemente, la separarea izotopilor radioactivi, în procesele de cataliză prin schimb ionic etc. [7—9].

Din categoria cationiţilor anorganici pe bază de fosfor şi metale tetravalente, au fost studiaţi mai mult cei pe bază de fosfor—zirconiu, fosfor—stibiu, fosfor—staniu [10—13].

Despre cationiţii anorganici pe bază de fosfor — titan, în literatura de specialitate se semnalează mai puţine informaţii [14].

Partea experimentală

1. *Prepararea cationiţilor pe bază de fosfor—titan*

În această lucrare au fost sintetizaţi doi cationiţi anorganici pe bază de fosfor—titan: Ti_A—P şi Ti_B—P [15].

Cationitul Ti_A—P s-a obţinut după următoarea metodă:

reactivi necesari: — 10 g bioxid de titan;
— 37,5 g sulfat de amoniu;
— 250 cm³ acid sulfuric conc. 96%;
— 62,5 cm³ acid fosforic conc. 85%.

Cantităţile menţionate de bioxid de titan, sulfat de amoniu şi acid sulfuric s-au introdus într-un balon de reacţie, care s-a încălzit sub agitare, pe baia de ulei, pînă la temperatura de 180°C, cînd s-a obţinut o soluţie limpede. După aceea, soluţia s-a răcit la temperatura ambiantă, s-a adăugat acidul fosforic, apoi s-a încălzit pînă la temperatura de 170°C, la care amestecul de reacţie s-a ţinut sub agitare timp de două ore, pînă cînd s-a produs gelifierea.

Gelul rezultat după răcire s-a filtrat, s-a spălat cu apă pînă la $pH = 3,5—4$ şi s-a uscat în aer, obţinîndu-se un produs opac, de culoare albă.

Cationitul Ti_B—P.

reactivi necesari: — 10 g bioxid de titan;
— 100 g sulfat de amoniu;
— 200 cm³ acid sulfuric conc. 96%;
— 130 cm³ acid fosforic conc. 34%.

Amestecul de reacţie format din bioxid de titan, sulfat de amoniu şi acid sulfuric s-a încălzit sub agitare pe o baie de ulei pînă la temperatura de 200°C.

Soluţia limpede obţinută s-a răcit pînă la temperatura obişnuită, apoi s-a adăugat treptat acidul fosforic sub agitare, temperatura urcînd la 90—100°C.

Gelul format s-a spălat cu apă prin decantare pînă la $pH = 4$ şi s-a uscat în aer, obţinîndu-se în final un produs opac, de culoare albă.

2. *Studiul structurii şi compoziţiei cationiţilor pe bază de fosfor — titan*

În vederea determinării structurii compoziţiei şi pentru identificarea grupelor ionogene, capabile de

Dr. ing. GHERGHINA TUDORACHE şi ing. EUGENIA ŞUFANĂ, Institutul politehnic — Bucureşti, Facultatea de tehnologie chimică.

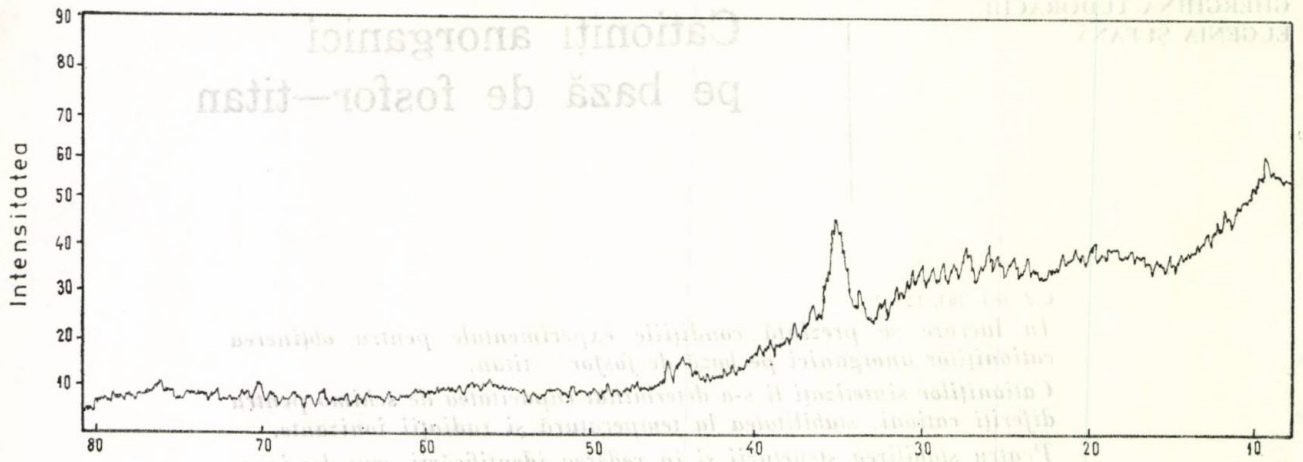


Fig. 1. Spectru de difracție de raze X—Ti_A—P

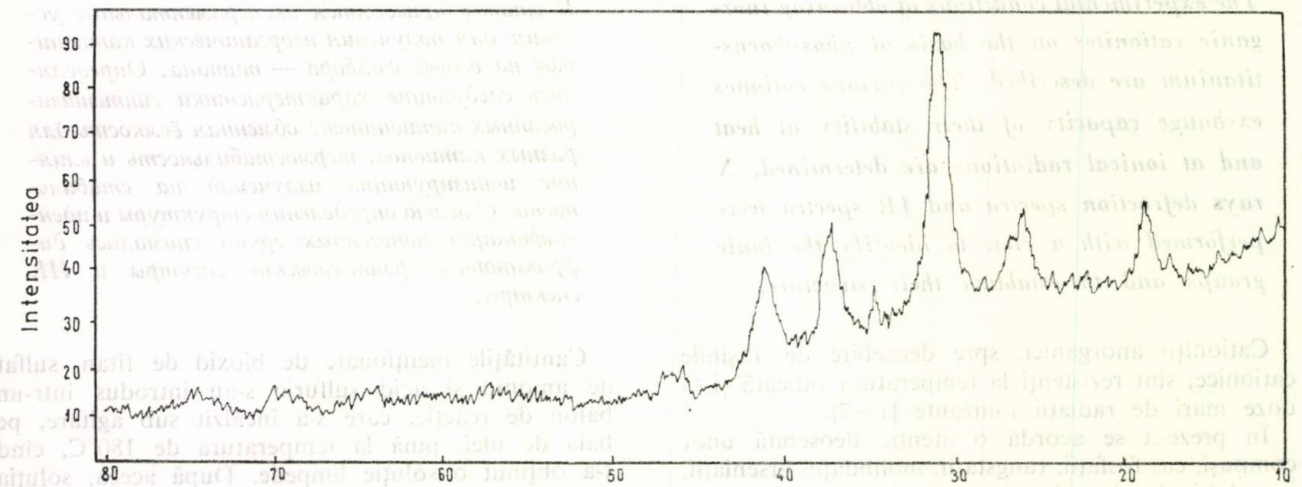


Fig. 2. Spectru de difracție de raze X—Ti_B—P

schimb ionic, în cazul cationiților sintetizați, s-au efectuat analiza cu raze X și analiza în infraroșu.

Pentru analiza structurii cationiților Ti_A—P și Ti_B—P, s-a utilizat un difractometru de raze X (radiația folosită FeKα).

Spectrele de raze X sînt prezentate în figurile 1 și 2. Valorile *d*, pentru Ti_A—P și Ti_B—P, sînt indicate în tabelul 1.

Conform normelor ASTM, pentru aceste valori ale lui *d*, combinațiile conținute posedă o structură cristalină.

Pentru determinarea compoziției și în vederea identificării grupelor capabile de schimb ionic existente în structura cationiților pe bază de fosfor—titan, s-a efectuat analiza în infraroșu.

Spectrele cationiților analizați au fost înregistrate cu spectrofotometrul de infraroșu Zeiss — Jena.

Spectrele respective sînt redate în figurile 3 și 4.

Spectrele cationiților pe bază de fosfor—titan sînt asemănătoare, prezentînd următoarele benzi de absorbție:

— între 3 710 și 2 510 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 3 180 cm^{-1}, pentru cationitul Ti_A—P și 3 390 cm^{-1} pentru cationitul Ti_B—P, bandă determinată de vibrația de deformație a apei de coordinație;

— între 1 800 și 1 560 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 1 640 cm^{-1}, pentru cationitul Ti_A—P și

Tabelul 1

VALORILE LUI *d* PENTRU CATIONIȚII PE BAZĂ DE FOSFOR-TITAN

Ti_A — P		Ti_B — P	
d	intensitate	*d*	intensitate
3,92	*s*	6,10	*t*
3,32	*s*	4,34	*t*
3,12	*t*	4,21	*t*
3,01	*s*	3,71	*f.t.*
2,52	*s*	3,32	*m.t*
1,68	*s*	3,04	*t*
1,51	*s*	2,73	*t*
		2,57	*s*
		2,42	*s*
		1,82	*s*
		1,70	*s*
		1,68	*s*
		1,54	*s*

s — slab; *t* — tare; *f* — foarte; *m* — medii

1 635 cm^{-1}, pentru cationitul Ti_B-P, fiind determinate de vibrația de deformație a apei libere;

— între 1 500 și 1 380 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 1 410 cm^{-1}, bandă determinată de vibrația de deformație a grupei hidroxil;

— între 1038 și 850 cm^{-1}, bandă caracteristică legăturii P—O, determinată de vibrația de deformație a grupei HPO_4^{2-};

— între 550 și 400 cm^{-1}, pentru Ti_A-P și între 700 și 550 cm^{-1}, pentru cationitul Ti_B-P, bandă caracteristică legăturii Ti—O.

Analiza în infraroșu a dovedit, de asemenea, că grupele ionogene, capabile de schimb ionic, existente în structura cationiților pe bază de fosfor—titan, sînt grupele HPO_4^{2-} și OH^-.

3. *Studiul proprietăților de schimb ionic*

Cationiților sintetizați li s-au determinat capacitățile de schimb ionic, pentru diferiți cationi monovalenți și trivalenți.

Capacitatea de schimb a fost stabilită în condiții statice, după o metodă constînd din următoarele etape:

— o cantitate de 1 g cationit a fost introdusă într-un vas conic cu dop rodat.

— La probe separate s-au adăugat 100 cm^3 soluție 0,1 N NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_3$ sau $Sr(CH_3COO)_2$.

— După o agitare intermitentă a probelor timp de 24 ore, schimbătorul s-a separat de soluție și în filtrat s-a determinat cantitativ conținutul în metalul respectiv.

După saturarea cationitului cu cationii din soluția de contactare, la echilibru, s-au calculat capacitățile de schimb ionic, exprimîndu-se în mechiv/g Ti — P. Datele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC A CATIONIȚILOR PE BAZĂ DE FOSFOR—TITAN

Cationitul de schimb	Capacitatea de schimb ioinc, mechiv/g	
	Ti_A-P	Ti_B-P
Na^+	0,41	0,37
K^+	1,15	0,74
Ca^{2+}	0,70	0,35
Mg^{2+}	1,31	0,50
Sr^{2+}	0,65	0,52
Cu^{2+}	0,82	0,80
Co^{2+}	1,19	0,79
Ni^{2+}	0,21	0,19
Fe^{3+}	0,32	0,28

Pentru a se stabili domeniul de utilizare a acestor cationiți, s-a urmărit variația capacității de schimb pentru cationii Cu^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, în funcție de *p*H-ul soluțiilor de contactare.

Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 5 și 6, de unde se constată o creștere a capacității de schimb cationic pînă la $pH = 7$, după care acesta începe să scadă apreciabil.

Cationiții sintetizați pe bază de fosfor—titan se recomandă să se utilizeze numai în mediu acid și neutru, deoarece în mediu alcalin încep să se descompună, ceea ce determină micșorarea capacității de schimb ionic.

4. *Efectele radiațiilor ionizante asupra cationiților pe bază de fosfor—titan*

În cazul rășinilor schimbătoare de cationi de tip slab acid și puternic acid, se constată o reducere apreciabilă a capacității de schimb ionic de la o anumită doză de iradiere [16—17].

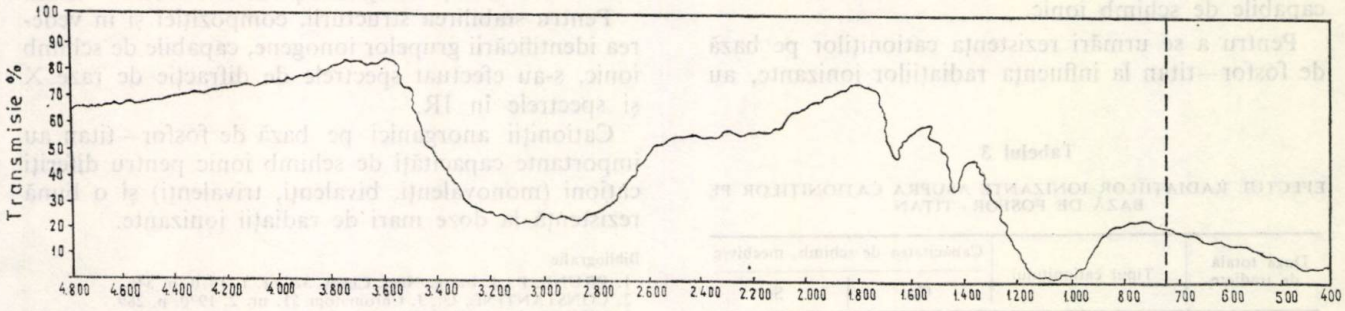


Fig. 3. Spectrul în IR al cationitului Ti_A-P.

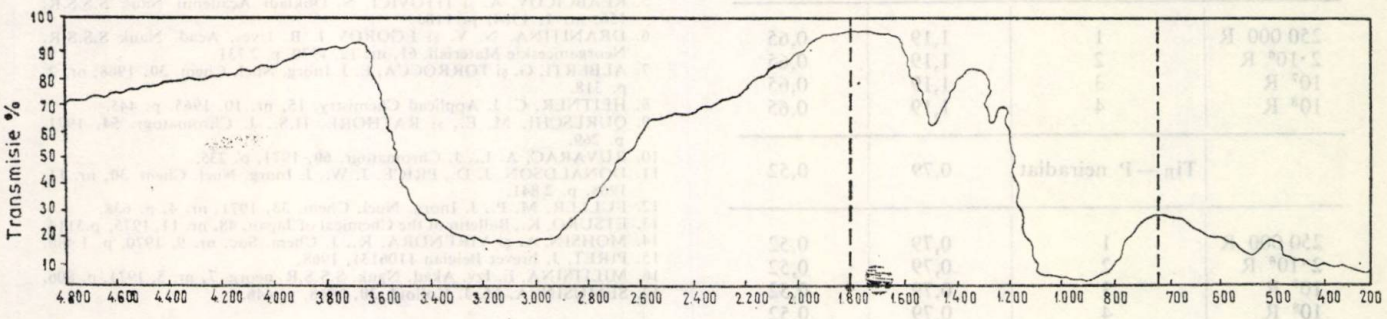


Fig. 4. Spectrul în IR al cationitului Ti_B-P.

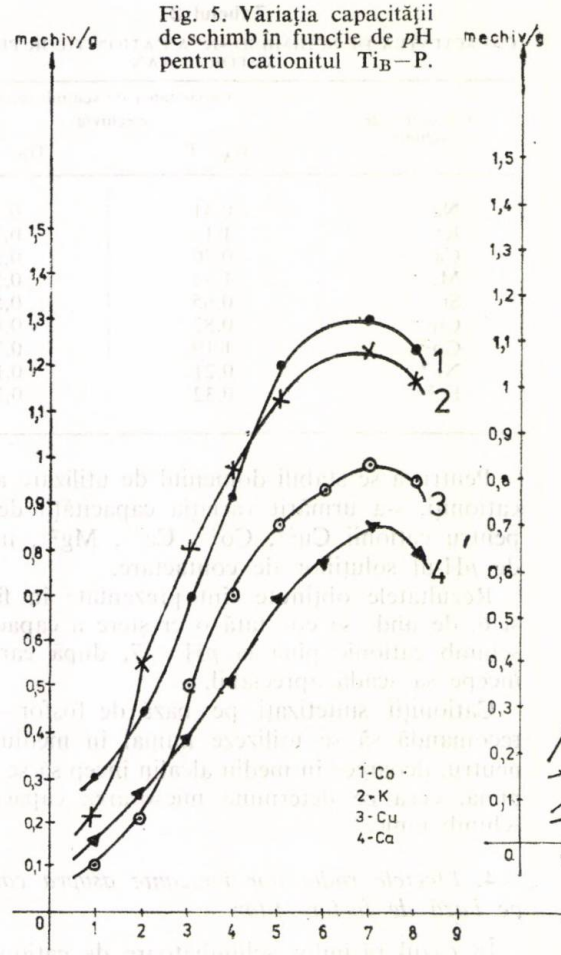


Fig. 5. Variaţia capacităţii de schimb în funcţie de *p*H pentru cationitul Ti_B-P.

fost iradiate patru probe de cationit la doze diferite, şi după aceea li s-a determinat capacitatea de schimb pentru cobalt şi stronţiu în condiţii statice.

Deoarece cationiţii pe bază de fosfor—titan nu îşi reduc capacitatea de schimb sub influenţa radiaţiilor ionizante, aceştia se pot utiliza la purificarea şi decontaminarea apelor reziduale, contaminate radioactiv, provenite din diferite procese tehnologice.

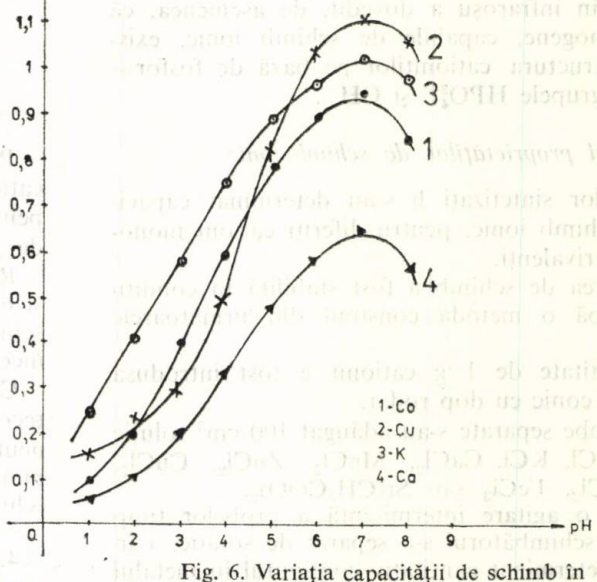


Fig. 6. Variaţia capacităţii de schimb în funcţie de *p*H pentru cationitul Ti_A-P.

Reducerea capacităţii de schimb ionic se datoreşte ruperii legăturilor C—H, C—C, C—S, C—P, ceea ce conduce la micşorarea numărului de grupe active capabile de schimb ionic.

Pentru a se urmări rezistenţa cationiţilor pe bază de fosfor—titan la influenţa radiaţiilor ionizante, au

Tabelul 3

EFECTUL RADIAŢIILOR IONIZANTE ASUPRA CATIONIŢILOR PE BAZĂ DE FOSFOR-TITAN

Doza totală de iradiere	Tipul cationitului	Capacitatea de schimb, mechiv/g	
		Co	Sr
	Ti_A — P neiradiat	1,19	0,65
250 000 R	1	1,19	0,65
$2 \cdot 10^6$ R	2	1,19	0,65
10^7 R	3	1,19	0,65
10^8 R	4	1,19	0,65
	Ti_B — P neiradiat	0,79	0,52
250 000 R	1	0,79	0,52
$2 \cdot 10^6$ R	2	0,79	0,52
10^7 R	3	0,79	0,52
10^8 R	4	0,79	0,52

Concluzii

Sînt indicate condiţiile pentru sinteza a două tipuri de cationiţi anorganici pe bază de fosfor—titan.

Pentru stabilirea structurii, compoziţiei şi în vederea identificării grupelor ionogene, capabile de schimb ionic, s-au efectuat spectrele de difracţie de raze X şi spectrele în IR.

Cationiţii anorganici pe bază de fosfor—titan au importante capacităţi de schimb ionic pentru diferiţi cationi (monovalenţi, bivalenţi, trivalenţi) şi o bună rezistenţă la doze mari de radiaţii ionizante.

Bibliografie

1. BRUNE, P., J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, nr. 1, 1970, p. 346.
2. CONSTANTINE, U., J. Chromatogr **51**, nr. 2, 1970, p. 289.
3. VINTER, I. K., BEICHINOVA, E. S. şi DENISOVA, E. N., Zh. Prikl. Khim. S.S.S.R. **43**, nr. 8, 1970, p. 1678.
4. TUDORACHE, GH., FLOAREA, M., ŞUFANĂ, E., Rev. Chim. nr. **11**, 1974, p. 883.
5. REABCICOV, A. şi TITOVICI, N. Dokladî Academii Nauk S.S.S.R. 156, nr. 1, 1964, p. 110.
6. DRANIŢINA, N. V. şi EGOROV I. B. Izves. Acad. Nauk S.S.S.R. Neorganiceskie Materiali, **61**, nr. 12, 1970, p. 2 731.
7. ALBERTI, G. şi TORROCCA, E. J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1968, nr. 2, p. 318.
8. HEITNER, C. J. Applicad Chemistry, **15**, nr. 10, 1965, p. 445.
9. QURESCHI, M. E., şi RATHORE, H.S., J. Chromatogr. **54**, 1971, p. 269.
10. RUVARAC, A. L., J. Chromatogr. **60**, 1971, p. 235.
11. DONALDSON, J. D., PRICE, J. W., J. Inorg, Nucl. Chem. **30**, nr. 11, 1968, p. 2 841.
12. FULLER, M. P., J. Inorg. Nucl. Chem, **33**, 1971, nr. **4**, p. 638.
13. ETSURO, K., Bulletin of the Chemical of Japan, **48**, nr. 11, 1975, p.3114.
14. MOHSIN, A. şi VIRENDRA, K., J. Chem. Soc. nr. 9, 1970, p. 1 488.
15. PIRET, J. brevet Belgian 1106131, 1968.
16. MILITSINA, E. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. neorg. 7, nr. 5, 1971, p. 806.
17. SEMUSIN, A. M. J. Kolloid, **30**, 1968, p. 446.

Intrat în redacţie: 17. IV. 1980

MARIA ZAHARESCU
MARINA BĂLĂŞOIU
MARIA CRIŞAN
DOREL CRIŞAN

Influenţa caracteristicilor oxidului feric asupra reacţiei de formare a feritei de Ni-Zn

C.Z. 546.726

Formarea spinelului de Ni-Zn a fost studiată utilizînd 7 tipuri de oxizi ferici de reactivitate diferită datorită diferenţei de compoziţie chimică (Fe_2O_3, α-$FeOOH$, Fe_3O_4), structură cristalină (α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3), formă şi dimensiuni de particule şi suprafaţă specifică. Amestecurile studiate au avut compoziţia în procente molare: Fe_2O_3 50, NiO 15, ZnO 35 şi au fost preparate prin metode ceramice uzuale. Lucrînd în condiţii neizoterme, utilizînd metodele ATD şi ATG pînă la 1200°C, a fost studiat intervalul de temperatură al decarbonatării $NiCO_3$ (sursa de NiO) şi efectul de formare a spinelului de Ni-Zn. În condiţii izoterme, variaţia cantităţii de ferită în probele calcinate timp de o oră la temperaturi cuprinse între 600 şi 1200°C, s-a exprimat prin variaţia intensităţilor relative ale principalelor linii de difracţie de raze X ale spinelului de Ni-Zn. S-a determinat de asemenea variaţia parametrului de reţea a feritei de Ni-Zn. cu creşterea temperaturii.

The formation of Ni-Zn spinel was studied using seven types of ferric oxides, whose reactivity varied due to the changes in their physicalchemical properties, such as: chemical composition (Fe_2O_3, α-$FeOOH$, Fe_3O_4), crystal structure (α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3), grain size and shape and surface area. The studied compositon was in mole%: Fe_2O_3 50, NiO 15, ZnO 35 and was prepared by common ceramic methods. Working under nonisothermal conditions, the decarbonation temperature range of $NiCO_3$ (the source of NiO and the formation effect of Ni-Zn spinel were investigated up to 1200°C, using DTA and TGA methods. Under isothermal conditions, the changes in the ferrite amount formed in the samples fired for one hour at temperatures ranging between 600 and 1200°C, expressed as the relative intensities of the main X-ray diffraction peaks of the Ni-Zn spinel were measured. The temperature increase of the lattice parameters of Ni-Zn ferrite was examined, too.

Изучалось образование шпинели Ni—Zn применяя 7 типов железных жкисей, различной реакционоспособности благодаря разнице в химическом составе (Fe_2O_3, α-$FeOOH$, Fe_3O_4), кристаллической структуре α-Fe_2O_3,γ-Fe_3O_4) форме и размерах частиц и удельной поверхности. Изученные смеси имели дследующий молярный состав: F_2O_3 50, NiO 15, ZnO 35 и были изготовлены обычными керамическими методами. С помощью методов TDA и TGA до 1200°C был изучен температурный интервал декарбинатации $NiCO_3$ (источник NiO) и эффект образования шпинели Ni—Zn при неизотермических условиях. В изотермических условиях, вариация количества феррита в кальцинированных в течении 1 часа при 600—1200°C пробах выражалась через вариацию относительных интенсивностей главных линий дифракции рентгеновских лучей шпинели Ni—Zn. Была также определена вариация решеточного параметра феррита Ni—Zn с ростом температуры.

Feritele de Ni—Zn fac parte din clasa feritelor cu proprietăţi magnetice moi, cu structură de spinel invers, aparţinînd sistemului cubic. Acestea ca şi feritele de Mn—Zn, au cele mai multe aplicaţii tehnice, ca de exemplu în domeniul telefoniei, telegrafiei, radiofoniei, electronicii etc. [1].

Studiul structurii şi proprietăţilor magnetice ale feritelor de Ni—Zn, pornind de la spinelul de bază $NiFe_2O_4$ [2], a arătat că prin introducerea ionului nemagnetic Zn^{2+}, cu rază ionică mai mare decît a Fe^{3+}, distribuţia cationilor devine următoarea:

$$Fe^{3+}_{1-x}\ Zn^{2+}_{x}\ [Ni^{2+}_{1-x}\ Fe^{3+}_{x},\ Fe^{3+}]\ O_4$$

adică Zn^{2+} intră în nodurile tetraedrice, înlocuind o parte din ionii Fe^{3+}, care trec astfel în nodurile octaedrice, parţial părăsite de ionii Ni^{2+}. Totodată, concentraţii din ce în ce mai mari de ioni Zn^{2+}. corespunzînd soluţiilor solide:

$$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4 \text{ unde } 0 \leqslant x \leqslant 1$$

conduc la creşterea constantei de reţea *a*, deci a distanţei dintre ionii magnetici, ceea ce influenţează proprietăţile magnetice fundamentale — temperatura Curie, magnetizarea spontană.

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, chim. MARINA BĂLĂŞOIU, ing. MARIA CRIŞAN şi ing. DOREL CRIŞAN, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de chimie fizică.

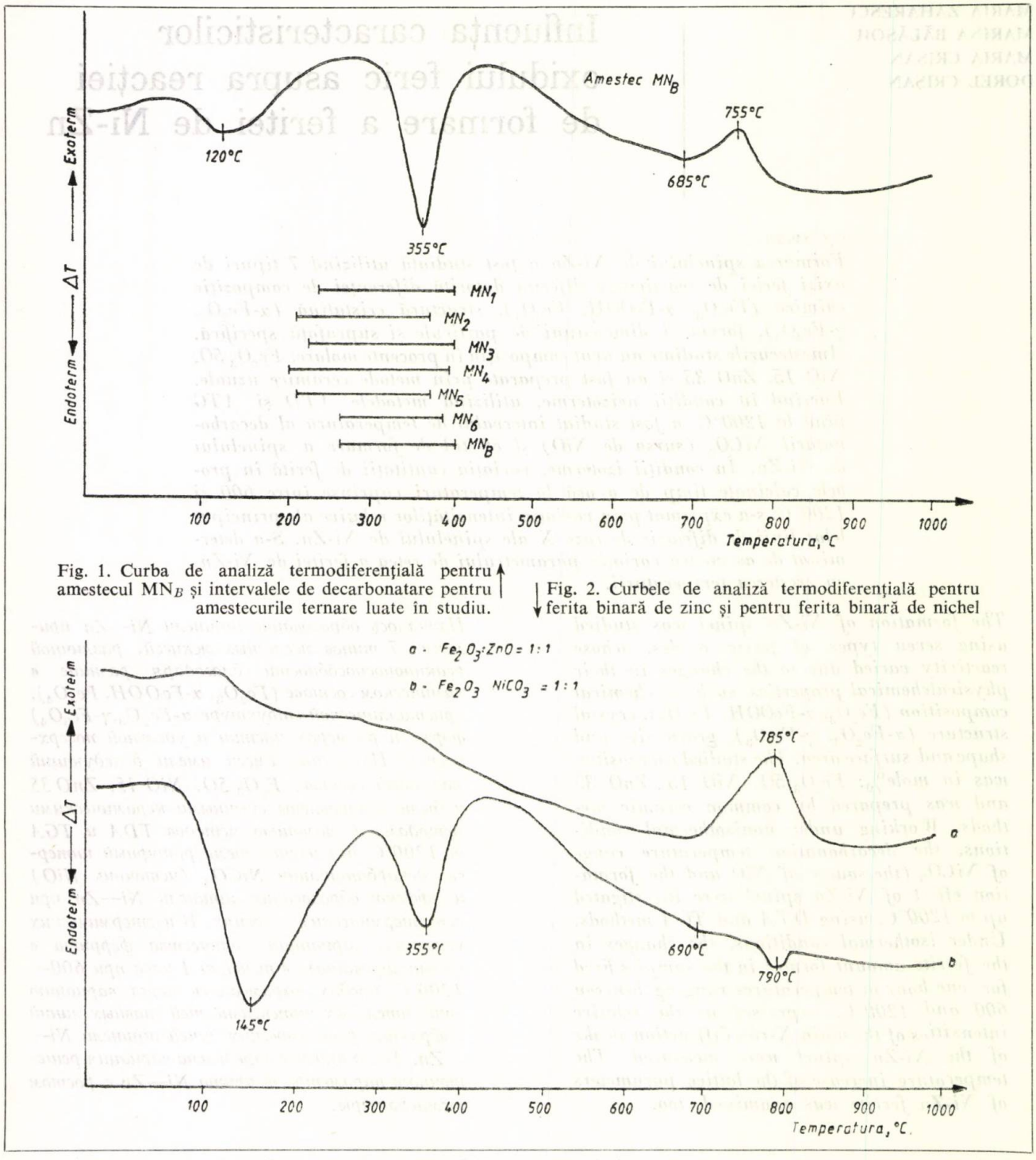


Fig. 1. Curba de analiză termodiferențială pentru amestecul MN_B și intervalele de decarbonatare pentru amestecurile ternare luate în studiu.

Fig. 2. Curbele de analiză termodiferențială pentru ferita binară de zinc și pentru ferita binară de nichel

Studiul reacției Fe_2O_3 cu NiO, ZnO și soluția solidă (Ni, Zn)O [3] a pus în evidență printre altele, o viteză de reacție mai mare a Fe_2O_3 cu ZnO, decît cu NiO.

Cerințele de calitate pentru materiile prime componente sînt foarte mari în cazul feritelor magnetic moi, mai ales în privința oxidului feric. Acesta trebuie să prezinte în principal o puritate chimică avansată, conținutul de SiO_2 trebuie să fie $\leqslant 0{,}04\%$, o reactivitate chimică ridicată și de asemenea o contracție mică în timpul sinterizării [1]. Reactivitatea chimică este direct corelată cu caracteristicile fizico-chimice ale pulberii de oxid feric și constituie un parametru important în procesul de sinterizare a feritelor.

Această lucrare constituie un studiu de reactivitate pe un set de 7 oxizi de fier, cu caracteristici fizico-chimice variabile, în reacția de formare a feritei de Ni—Zn cu compoziția: 50% mol Fe_2O_3; 15% mol NiO; 35% mol ZnO. Metodele utilizate au fost: analiza termodiferențială — termogravimetrică și analiza fazală prin difracție de raze X [4].

Partea experimentală

Oxizii de fier utilizați sînt prezentați în tabelul 1; dintre aceștia șase sînt obținuți în țară, iar oxidul

B este de tip Bayer 1352, utilizat în mod curent la prepararea feritelor magnetice moi. Oxizii de fier au fost astfel aleşi încît să permită urmărirea influenţei compoziţiei chimice, structurii cristaline, suprafeţei specifice, formei şi dimensiunii particulelor.

Oxidul de nichel a fost introdus în amestecurile iniţiale sub formă de $NiCO_3$ p.a., iar cealaltă materie primă este ZnO p.a. Merck.

Amestecurile cu compoziţia menţionată, au fost notate $MN_1 - MN_6$, MN_B, corespunzător tipului de oxid feric utilizat (tabelul 1). Omogenizarea s-a realizat pe cale umedă, iar după uscare, amestecurile au fost sitate pe sită cu mărimea ochiurilor de 20 μ.

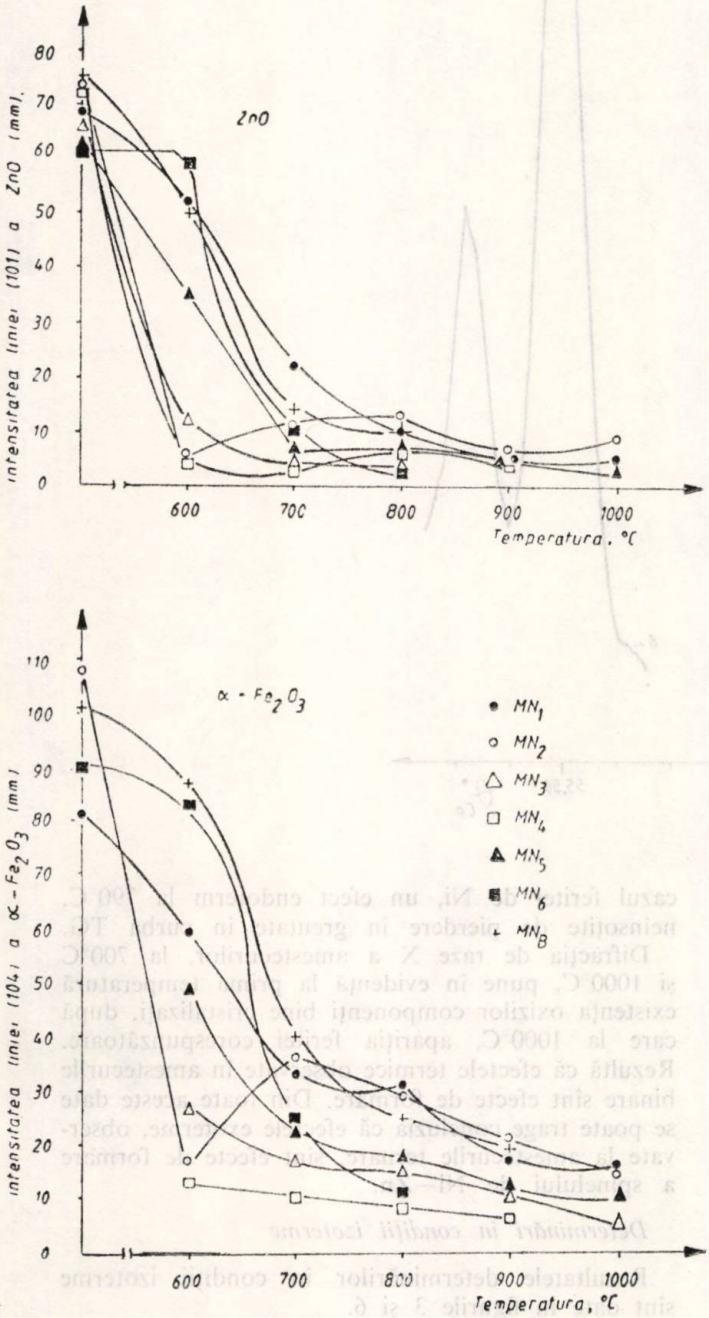


Fig. 3. Variaţia conţinutului de ZnO şi α-Fe_2O_3 în intervalul de temperatură 600—1200°C, pentru toate amestecurile ternare luate în studiu.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE OXIZILOR DE FIER UTILIZAŢI

Proba	Structura cristalină	Suprafaţa specifică, m^2/g	Forma şi dimensiunea particulelor
1	α-Fe_2O_3	12	Bastonaşe cu ⌀ de circa. 0,1—0,3 μ şi L = 0,4—1 μ
2	α-Fe_2O_3	6	Particule sferice cu ⌀ = = 0,2—0,5 μ.
3	γ-Fe_2O_3	11	Particule sferice cu ⌀ = = 0,2—0,5 μ.
4	α-FeOOH	14	Bastonaşe cu ⌀ = 0,3—0,5 μ şi L=0,5—1 μ.
5	Fe_3O_4		
6	α-Fe_2O_3	4,5	Bastonaşe cu ⌀ ~ 0,3 μ şi L = 0,8—1,4 μ.
B Bayer 1352 WF	α-Fe_2O_3	4,4	Bastonaşe cu ⌀ = 0,2—0,3μ şi L = 0,5—1,5 μ.

Determinările de reactivitate s-au efectuat atît în condiţii neizoterme, prin analiza termodiferenţială şi termogravimetrică a amestecurilor iniţiale, pînă la 1200°C, cît şi în condiţii izoterme, prin difracţia de raze X pe probe compactizate şi calcinate timp de o oră, la temperaturi cuprinse între 600 şi 1200°C [5].

Rezultate şi discuţii

Determinările în condiţii neizoterme

Pentru început s-a studiat comportarea termică a materiilor prime şi anume: $NiCO_3$, în stare pură, se descompune în intervalul de temperatură 260—450°C, maximul efectului endoterm fiind la 365°C; ZnO nu suferă nici o transformare pînă la 1200°C, iar Fe_2O_3 prezintă un efect endoterm caracteristic la 675°C, datorat punctului Néel, de transformare magnetică. Oxizii de fier diferiţi de α-Fe_2O_3, se transformă integral pînă la 600°C în acesta, fiind observate efectele termice caracteristice.

Pentru amestecturi s-a urmărit în primul rînd temperatura de început de decarbonatare şi intervalul de decarbonatare al amestecului de materii prime, avînd în vedere că aceste mărimi sînt considerate o măsură a reactivităţii.

Curbele termogravimetrice ale amestecurilor MN pun în evidenţă descompunerea $NiCO_3$ în intervalul de temperatură 200—400°C, temperatura de început a procesului fiind mai coborîtă decît cea a compusului pur (figura 1). Cea mai joasă temperatură (200°C) este înregistrată la amestecul MN_4, unde are loc concomitent şi descompunerea FeOOH, forma sub care este prezent oxidul 4. Diferenţele de temperatură pentru începutul decarbonatării sînt

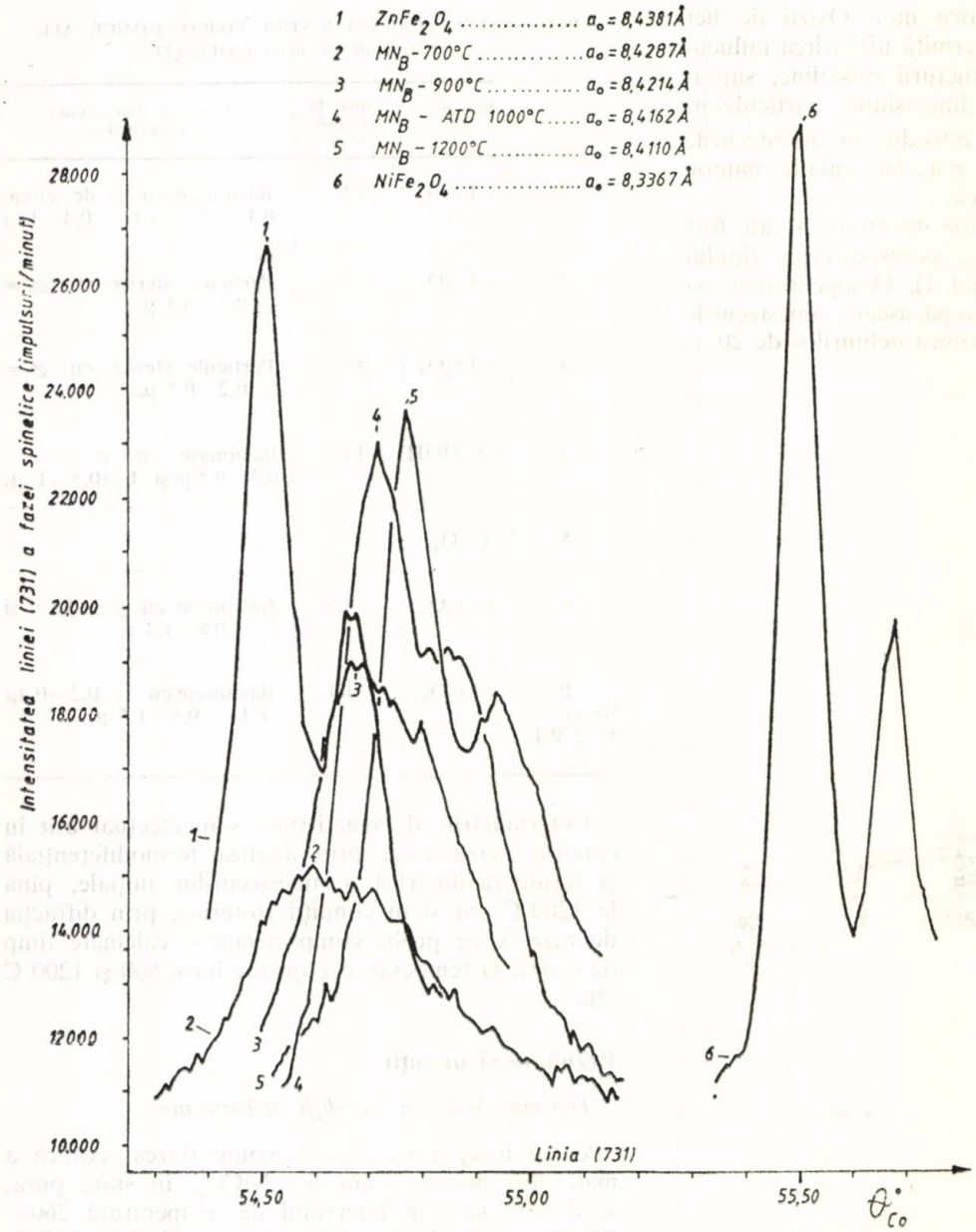


Fig. 4. Variația poziției liniei spectrale (731) a fazei spinelice în funcție de tratamentul termic.

de circa 60°C, iar cel mai scurt interval îl prezintă amestecurile MN_6 și MN_B.

Curbele *ATD* ale amestecurilor prezintă pe lîngă efectele termice datorate materiilor prime, și un efect exoterm la temperaturi cuprinse între 710 și 780°C, mai evident în amestecurile MN_B și MN_3.

În figura 1 este prezentată curba *ATD* a amestecului MN_B împreună cu intervalele de decarbonatare pentru toate amestecurile ternare luate în studiu.

Difracția de raze X a amestecului MN_B, după calcinarea la 1000°C, pune în evidență prezența feritei de Ni—Zn.

În vederea interpretării efectelor termice înregistrate în amestecurile ternare s-au preparat amestecurile corespunzătoare feritei de Zn și celei de Ni, utilizîndu-se oxidul de fier Bayer. Analiza termodiferențială a acestora (figura 2) arată în cazul feritei de Zn, un efect exoterm pronunțat la 785°C, iar în cazul feritei de Ni, un efect endoterm la 790°C, neînsoțite de pierdere în greutate în curba TG.

Difracția de raze X a amestecurilor, la 700°C și 1000°C, pune în evidență la prima temperatură existența oxizilor componenți bine cristalizați, după care la 1000°C, apariția feritei corespunzătoare. Rezultă că efectele termice observate în amestecurile binare sînt efecte de formare. Din toate aceste date se poate trage concluzia că efectele exoterme, observate la amestecurile ternare, sînt efecte de formare a spinelului de Ni—Zn.

Determinări în condiții izoterme

Rezultatele determinărilor în condiții izoterme sînt date în figurile 3 și 6.

Variația conținutului de ZnO între 600 și 1200°C (figura 3) arată că la început cantitățile sînt foarte diferite între amestecuri, la 800°C sînt comparabile și mici, iar de la 1000°C ZnO dispare complet în

toate cazurile. Aceasta demonstrează intrarea rapidă a ZnO în reacţie, încă de la temperaturi relativ joase (700°C).

Oxidul de nichel care rezultă din descompunerea $NiCO_3$ prezent în amestecuri nu a fost pus în evidenţă, probabil datorită intrării lui în reacţie înainte de a fi bine cristalizat şi detectabil prin difracţie de raze X.

Variaţia conţinutului de oxid feric este asemănătoare cu cea a ZnO, dar se observă o tendinţă mai mare de cristalizare în timpul reacţiei în fază solidă, mai ales la oxidul 2.

Este de semnalat comportarea diferită a ZnO în amestecuri în funcţie de oxidul feric partener în acel amestec.

Pentru a elucida mecanismul de formare a feritei de Ni—Zn, s-au calculat parametrii de reţea ai probelor reacţionate la diferite temperaturi în comparaţie cu valorile corespunzătoare feritelor binare de Zn şi de Ni. În figura 4 se prezintă linia de difracţie (731) spinelică, care încă de la temperaturi scăzute se situează între valorile corespunzătoare feritelor binare, ceea ce indică formarea de la începutul reacţiei a unei soluţii solide şi

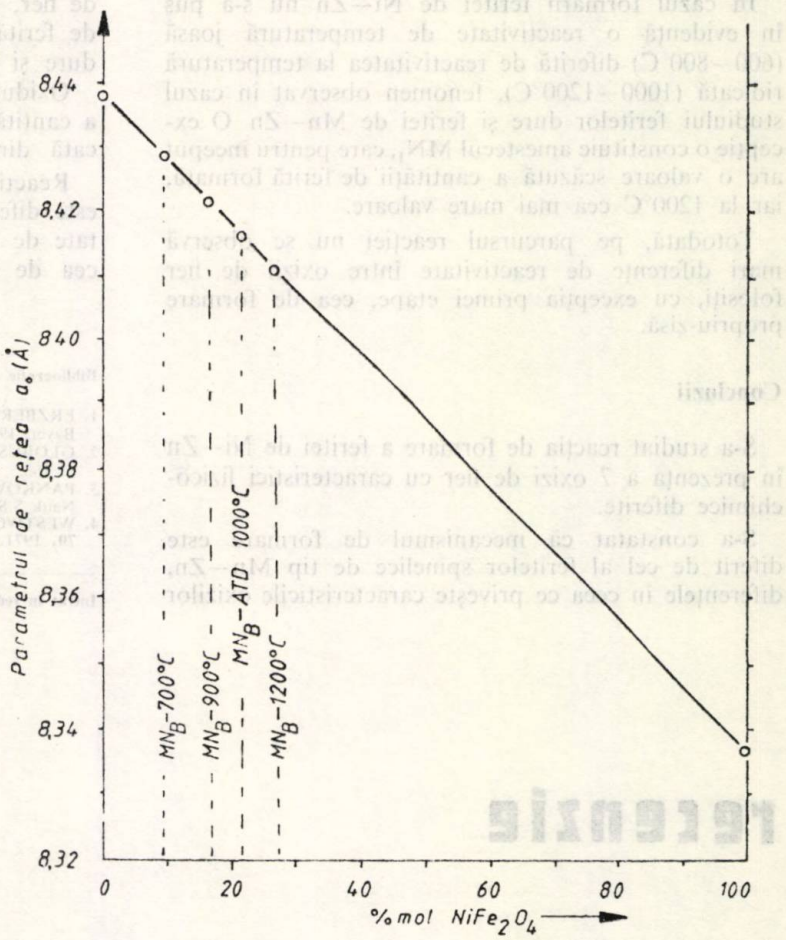


Fig. 5. Variaţia parametrilor de reţea ai fazei spinelice în funcţie de tratamentul termic.

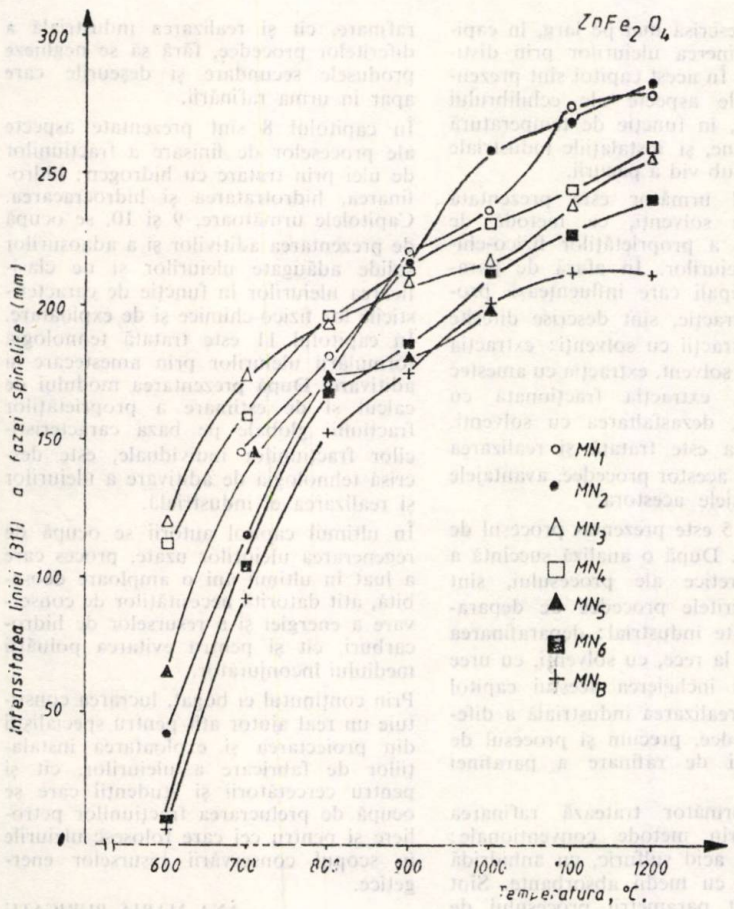


Fig. 6. Mecanismul formării feritei de Ni—Zn în condiţii izoterme, pentru toate amestecurile ternare luate în studiu

nu a uneia din feritele binare. Pe măsură ce creşte temperatura, valoarea parametrului de reţea se modifică, (figura 5) apropiindu-se de valoarea teoretică corespunzătoare compoziţiei amestecului studiat.

Ferita formată este deci de tipul soluţiei solide de ferită de Ni—Zn, mecanismul de formare al acesteia fiind diferit de cel al feritei de Mn—Zn [6], unde pentru început se formează ferita binară de Zn, după care în domeniul 700—900°C are loc înglobarea ionilor de Mn.

Încă de la 600°C se pun în evidenţă cantităţi apreciabile de ferită, mai ales în amestecul MN_3 şi MN_4 (figura 6). Viteza de formare este mare între 600 şi 800°C, iar de la 900°C, cantităţile de ferită formată sînt comparabile. Între 900 şi 1200°C, panta curbei de formare este mai mică decît în prima etapă, acest domeniu fiind de definitivare şi cristalizare a feritei de Ni—Zn. În final, cantităţile formate sînt, de asemenea, comparabile, şi cele mai bune rezultate se observă la primii 4 oxizi, şi cea mai slabă la oxidul *B*.

În cazul formării feritei de Ni—Zn nu s-a pus în evidență o reactivitate de temperatură joasă (600—800°C) diferită de reactivitatea la temperatură ridicată (1000—1200°C), fenomen observat în cazul studiului feritelor dure și feritei de Mn—Zn. O excepție o constituie amestecul MN_1, care pentru început are o valoare scăzută a cantității de ferită formată, iar la 1200°C cea mai mare valoare.

Totodată, pe parcursul reacției nu se observă mari diferențe de reactivitate între oxizii de fier folosiți, cu excepția primei etape, cea de formare propriu-zisă.

Concluzii

S-a studiat reacția de formare a feritei de Ni—Zn în prezența a 7 oxizi de fier cu caracteristici fizico-chimice diferite.

S-a constatat că mecanismul de formare este diferit de cel al feritelor spinelice de tip Mn—Zn, diferențele în ceea ce privește caracteristicile oxizilor de fier, influențînd în mică măsură cantitatea finală de ferită formată, spre deosebire de cazul feritelor dure și a celor de Mn—Zn.

Oxidul 3 (γ-Fe_2O_3) conduce la o valoare bună a cantității de ferită, dar utilizarea lui nu este indicată din punct de vedere economic.

Reactivitatea unui oxid pe parcursul reacției nu este diferențiată; nu s-a pus în evidență o reactivitate de temperatură joasă (600—800°C) diferită de cea de temperatură înaltă (1000—1200°C).

Bibliografie

1. ERZBERGER, P. Technische Eisenoxide Zur Herstellung Von Ferriten, Bayer, 1972.
2. GLOBUS, A., PASCARD, H., CAGAN, V., J. Phys., C_1 — 38, 4, 1977, p. 163.
3. PANKOV, V.V., BASHKIROV, L.A. și SAKSONOV, YU.G, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Mater., **14**, 1978, p. 922.
4. WESTWOOD, W.D. și SADLER, A.G, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **70**, 1971, p. 277.

Intrat în redacție: 3.III.1981

recenzie

G. A. RĂDULESCU și M. ILEA: **Fizicochimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante.** Ed. tehnică, București, 1982, 414 pag.

Progresele însemnate realizate de industria constructoare de mașini, și necesitatea conservării resurselor energetice și de materii prime, au impus producerea de uleiuri de calitate tot mai bună. În prezent cu ajutorul uleiurilor trebuie să se asigure exploatarea motoarelor, a mecanismelor și a utilajelor industriale în condiții foarte severe, la temperaturi, viteze și sarcini mari, în contact cu suprafețe cu acțiune catalitică de oxidare și cu diverși contaminanți. În plus cantitatea de ulei cu care se asigură ungerea este din ce în ce mai mică, iar durata de exploatare a acestuia este din ce în ce mai mare. De aceea a fost necesară perfecționarea tehnologiilor de fabricare a uleiurilor a metodelor de formulare și de caracterizare a uleiurilor finite, precum și a procedeelor de testare a performanțelor uleiurilor în exploatare.
Lucrarea cuprinde 14 capitole, dintre care primele două se referă la natura uleiurilor minerale și la proprietățile lor fizico-chimice și tehnice. Se fac referiri și la proprietățile de ungere ale uleiurilor, la rezistența lor termică și la oxidare, precum și la metodele de evaluare a comportării uleiurilor în exploatare.
După o scurtă prezentare, a materiilor prime din care se obțin uleiurile, a evaluării conținutului potențial al acestora în uleiuri de diferite calități și a procedeelor de prelucrare pentru obținerea diferitelor fracțiuni de uleiuri, în capitolul 3, este descrisă mai pe larg, în capitolul 4, obținerea uleiurilor prin distilare sub vid. În acest capitol sînt prezentate diferitele aspecte ale echilibrului lichid-vapori, în funcție de temperatură și de presiune, și instalațiile industriale de distilare sub vid a păcurii.

În capitolul următor este prezentată extracția cu solvenți, ca metodă de îmbunătățire a proprietăților fizico-chimice ale uleiurilor. În afară de parametrii principali care influențează procesul de extracție, sînt descrise diferite tipuri de extracții cu solvenți: extracția cu un singur solvent, extracția cu amestec de solvenți, extracția fracționată cu doi solvenți, dezasfaltarea cu solvenți. De asemenea este tratată și realizarea industrială a acestor procedee, avantajele și dezavantajele acestora.

În capitolul 5 este prezentat procesul de deparafinare. După o analiză succintă a bazelor teoretice ale procesului, sînt descrise diferitele procedee de deparafinare aplicate industrial: deparafinarea prin presare la rece, cu solvenți, cu uree și altele. În încheierea acestui capitol este tratată realizarea industrială a diferitelor procedee, precum și procesul de dezuleiere și de rafinare a parafinei brute.

Capitolul următor tratează rafinarea uleiurilor prin metode convenționale: rafinarea cu acid sulfuric, cu anhidridă sulfurică. și cu medii absorbante. Sînt analizați atît parametrii procesului de rafinare, cît și realizarea industrială a diferitelor procedee, fără să se neglijeze produsele secundare și deșeurile care apar în urma rafinării.

În capitolul 8 sînt prezentate aspecte ale proceselor de finisare a fracțiunilor de ulei prin tratare cu hidrogen: hidrofinarea, hidrotratarea și hidrocracarea. Capitolele următoare, 9 și 10, se ocupă de prezentarea aditivilor și a adaosurilor solide adăugate uleiurilor și de clasificarea uleiurilor în funcție de caracteristicile lor fizico-chimice și de exploatare. În capitolul 11 este tratată tehnologia formulării uleiurilor prin amestecare și aditivare. După prezentarea modului de calcul și de estimare a proprietăților fracțiunii globale pe baza caracteristicilor fracțiunilor individuale, este descrisă tehnologia de aditivare a uleiurilor și realizarea ei industrială.

În ultimul capitol autorii se ocupă de regenerarea uleiurilor uzate, proces care a luat în ultimii ani o amploare deosebită, atît datorită necesităților de conservare a energiei și a resurselor de hidrocarburi, cît și pentru evitarea poluării mediului înconjurător.

Prin conținutul ei bogat, lucrarea constituie un real ajutor atît pentru specialiștii din proiectarea și exploatarea instalațiilor de fabricare a uleiurilor, cît și pentru cercetătorii și studenții care se ocupă de prelucrarea fracțiunilor petroliere și pentru cei care folosesc uleiurile în scopul conservării resurselor energetice.

ANA MARIA BURICATU

GHEORGHE PANAITESCU
STELIAN DUMITRESCU

Model matematic bazat pe o cinetică simplificată pentru procesul de hidrocracare

C.Z. 665, 654, 2

Dificultatea cuprinderii în detaliu a mecanismului transformărilor chimice în cazul proceselor complexe conduce la definirea unui număr restrîns de pseudospecii moleculare a căror modificare cantitativă se poate urmări considerabil mai ușor. Procesul de hidrocracare este tipic sub acest aspect și în lucrarea de față sînt prezentate etapele construirii unui model matematic bazat pe asemenea pseudospecii, începînd cu definirea lor, continuînd cu elaborarea formală a modelului matematic și încheind cu estimarea parametrilor modelului. Metodologia prezentată conține multe elemente care pot fi utilizate în modelarea matematică a altor procese chimice complexe.

Some chemical processes have a very complex mechanism of transformation. The traditional means are of little use in handling the great deal of details of such mechanisms. It is more adequate to define a few pseudospecies of molecules and to examine their transformation. The present paper deals with hydrocracking which is a typical complex process. First, the pseudospecies are defined, next, the formal mathematical model is developed, and, finally, the parameters of the model are established. In the main, these three steps can be applied to many other complex processes.

Затруднения, возникающие при подробном изучении механизма химических превращений в случае сложных процессов заставляют определить ограниченное число молекулярных псевдоединиц, количественное превращение которых гораздо легче обнаружевается. Процесс гидрокрекинга является типичным в этом отношении и в данной работе приводятся этапы составления математической модели, основанной на таких псевдоединицах, начиная с их определения, продолжая формальной разработкой модели и кончая оценкой ее параметров. Описанная методология содержит много элементов которые могут применяться при математическом моделировании ряда других сложных химических процессов.

Unele procese chimice, întîlnite cu precădere în industria de prelucrare a petrolului, implică transformarea concomitentă a sute sau chiar mii de specii moleculare distincte. Fundamentarea cineticii proceselor de acest gen nu poate ține seamă în detaliu de toate reacțiile posibile și de toate tipurile de molecule prezente. În fața complexității proceselor din această clasă, literatura de specialitate recomandă utilizarea unor mecanisme de reacție condensate. Cu ajutorul unui aparat matematic simplu, avînd în vedere anumite caracteristici fizico-chimice, moleculele reale pot fi grupate într-un număr rezonabil de pseudospecii moleculare, urmărindu-se apoi transformările care au loc între acestea.

Aspectele teoretice legate de trecerea de la un mecanism mai detaliat la unul condensat, erorile care însoțesc respectiva operație sînt discutate pe larg într-o serie de lucrări apărute în deceniul din urmă [4, 6]. Utilitatea practică a acestor lucrări este limitată, deoarece ele presupun cunoscute o seamă de informații privind mecanismul complex și cel condensat, informații care uzual nu sînt accesibile. Acesta este un motiv pentru care, frecvent, mecanismele condensate sînt elaborate direct, fără vreo legătură cu alte mecanisme mai detaliate [7].

În lucrare autorii încearcă să fundamenteze teoretic și apoi să scoată în evidență unele elemente de ordin practic în cazul procesului de hidrocracare, a cărui complexitate, sub aspectul mecanismului transformărilor, este binecunoscută.

Cinetică de ordinul unu pe un continuum de specii moleculare

Un continuum de specii moleculare poate fi caracterizat de o funcție de repartiție în raport cu o caracteristică dată. Dacă au loc transformări chimice, funcția respectivă depinde nu numai de caracteristica (x), ci și de timp (τ). Figura 1 ilustrează o asemenea funcție de repartiție $f(x, \tau)$ la două momente diferite

Ing. mat. GHEORGHE PANAITESCU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.
Prof. dr. ing. STELIAN DUMITRESCU, Institutul de petrol și gaze — Ploiești. Facultatea de utilaj tehnologic.

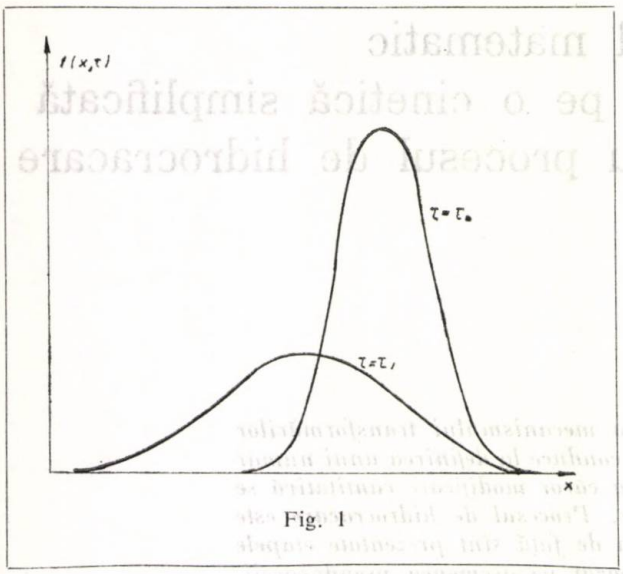


Fig. 1

$\tau_0 < \tau_1$ în ipoteza că transformările care au loc sînt în sensul diminuării caracteristicii x.

Funcția de repartiție a speciilor moleculare poate fi nenormalizată, și atunci $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, \tau)\,dx$ reprezintă cantitatea totală de molecule, iar $\int_{x_1}^{x_2} f(x, \tau)\,dx$ cantitatea de molecule avînd caracteristica x cuprinsă între x_1 și x_2. Dacă funcția este normalizată, atunci prima integrală este egală cu unitatea, iar cea de-a doua este fracția de molecule de caracteristică cel puțin x_1, cel mult x_2.

Caracterizarea aceasta nu este nouă. În practica prelucrării petrolului, deseori amestecurilor complexe de hidrocarburi li se asociază curbele de distilare PRF. Derivata funcției reprezentată de curba PRF — aici caracteristica x este temperatura reală de fierbere a componenților respectivi — ar putea semăna cu una dintre curbele din figura 1 sau, în alți termeni, funcția PRF ar putea fi:

$$100 \int_{-\infty}^{x} f(x, \tau)\,dx$$

Se înțelege că limitele infinite ale unora dintre integralele utilizate aici sînt puse pentru generalitate; practic, funcția $f(x, \tau)$ este nenulă numai pe un interval finit de valori x, ceea ce conduce la integrale cu limite finite.

Dacă au loc transformări, moleculele x — termen prescurtat pentru „molecule de caracteristică x" — care sînt în cantitatea $f(x, \tau)\,dx$ se transformă cu viteza $k(x) f(x, \tau)$ în molecule cu caracteristică diferită. Este rațional a pune constanta de viteză k dependentă de variabila x. Se presupune că ordinul transformării este egal cu unitatea, iar cantitatea totală de molecule, integrala pe întreg continuumul, este de asemenea egală cu unitatea.

Valoarea x pentru moleculele produse de regulă nu poate fi prevăzută exact. Se definește o funcție de repartiție a produselor $p(x, y)$ legată, evident, de probabilitatea ca o moleculă y să se transforme într-o moleculă x. Cantitativ, din specia y în specia x se transformă $p(x, y)\ k(y)\ f(y, \tau)dx\ dy$, iar cantitatea de molecule x produse din toate speciile prezente este:

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} p(x, y)\, k(y)\ f(y, \tau)dy \right) dx$$

Se poate scrie acum ecuația care descrie transformarea speciei x:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} f(x, \tau) = -k(x) f(x, \tau) + \int_{-\infty}^{+\infty} p(x, y) k(y) f(y, \tau)\,dy \qquad (1)$$

La aceasta trebuie adăugată condiția inițială:

$$f(x, \tau_0) = f_0(x) \qquad (2)$$

Consumul sau eliberarea de energie care însoțește transformările chimice se poate calcula, ținînd seamă de dependența de caracteristica x a energiei de reacție $h(x)$, cu relația:

$$-\left(\int_{-\infty}^{+\infty} h(x)\, k(x)\ f(x, \tau)\,dx \right) d\tau$$

Capacitatea de preluare a acestei energii de către amestec depinde de capacitatea lui termică:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c(x)\ f(x, \tau)\,dx$$

în care $c(x)$ este funcția care exprimă dependența căldurii specifice de caracteristica x. În variație de temperatură, bilanțul energetic se exprimă prin ecuația:

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} c(x)\ f(x, \tau)\,dx \right) \frac{dT}{d\tau} = -\int_{-\infty}^{+\infty} h(x)\ k(x)\ f(x, \tau)dx \qquad (3)$$

care ignoră un posibil schimb energetic cu exteriorul mediului de reacție. Și de data aceasta se cere precizată condiția suplimentară:

$$T(\tau_0) = T_0 \qquad (4)$$

Integrarea sistemului format de ecuațiile (1), (2), (3), (4) ridică probleme mari, în principal din cauza caracterului integrodiferențial al ecuației (1). Integrarea numerică este posibilă urmînd dezvoltarea care urmează bazată pe discretizarea variabilei x.

Fie o diviziune $\{x_i\}$ $(i = 0,1, \cdots, n)$ a intervalului pe care $f(x, \tau)$ nu este permanent nulă. Se definește „specia i", formată din moleculele avînd caracteristica x în intervalul (x_{i-1}, x_i), în cantitatea:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x, \tau)\,dx = f_i(\tau) \qquad (5)$$

Dacă se aplică operatorul integral $\int_{x_{i-1}}^{x_i}$ întregii ecuații (1), se obține succesiv:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial}{\partial \tau} f(x, \tau)\,dx = \frac{d}{d\tau} \int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x, \tau)\,dx = \frac{d}{d\tau} f_i \qquad (6)$$

în virtutea unei proprietăți a funcțiilor continue,

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} k(x)\, f(x, \tau)\, \mathrm{d}x = k(x_{si}) \int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x, \tau)\, dx = k_i\, f_i \qquad (7)$$

conform unei proprietăți de medie. Integrala din ecuația (1) se transformă mai întîi într-o sumă de integrale corespunzătoare diviziunii $\{x_i\}$, așa încît rezultă:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\sum_{j=1}^{n} \int_{x_{j-1}}^{x_j} p(x, y)\, k(y)\, f(y,\tau)\, \mathrm{d}y \right) \mathrm{d}x =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \int_{x_{j-1}}^{x_j} \left(k(y)\, f(y,\ \tau) \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x,y)\, \mathrm{d}x \right) dy =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} P_{ij}\, k_j'\, f_j \qquad (8)$$

în urma unei duble aplicări a proprietății de medie [5]. Accentul care însoțește constanta de viteză pune în evidență valoarea în general diferită a acesteia față de aceea utilizată în (7). Diferența este cel mult egală cu variația pe intervalul $[x_{j-1}, x_j]$ a funcției $k(x)$.

De reținut existența în expresia (8) a unui termen cu indicii i și j egali, care cuprinde cantitativ transformările chimice din interiorul aceleiași clase de componenți ($x_{i-1} < x < x_i$), ceea ce echivalează cu transformarea „componentului" i în el însuși, fapt neuzual în chimia componenților bine individualizați. Acest termen trebuie tratat aparte, nu atît în ceea ce privește bilanțul material al procesului, cît, mai ales, sub aspectul energetic al transformărilor care efectiv au loc.

Discretizarea condiției inițiale (2) și a ecuației (3) urmează o cale similară, așa încît în cele din urmă se obține:

$$\frac{df_i}{\mathrm{d}\tau} = -k_i\, f_i + \sum_{i=1}^{n} P_{ij}\, k_j'\, f_j \qquad (1')$$

$$f_i(\tau_0) = f_{i0} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \qquad (2')$$

$$\left(\sum_{i=1}^{n} c_i f_i \right) \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} = -\sum_{i=1}^{n} k_i''\, H_i f_i \qquad (3')$$

cu c_i căldura specifică a speciei i și H_i energia de reacție asociată speciei de același indice, cu:

$$\sum_{i=1}^{n} P_{ij} = 1 \qquad (9)$$

pentru orice j întocmai cum:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x, y)\, \mathrm{d}x = 1$$

pentru orice y. Al doilea accent aplicat constantelor de viteză în relația (3') indică valoarea în general diferită de k_i și k_i' utilizată aici, diferența fiind cel mult egală cu variația funcției k(x) pe intervalul (x_{i-1}, x_i).

Model cinetic pentru procesul de hidrocracare

Hidrocracarea este un proces tipic în ceea ce privește complexitatea mecanismului de reacție: sînt implicate extrem de multe specii moleculare care se pot transforma în foarte multe moduri. În aceste condiții, fundamentarea cineticii pe transformările individuale ale moleculelor este de neconceput. Calea de apropiere de cinetica procesului este cea sugerată în secțiunea precedentă. Există unele deosebiri față de cazul relativ simplu al reacțiilor de primul ordin, fără modificare cantitativă, menționat, deosebiri care vor fi sesizate pe parcurs.

Se va presupune pentru început că amestecul supus transformării este compus numai din hidrocarburi parafinice. Au loc așadar numai reacții de hidrocracare propriu-zisă:

$$C_n H_{2n+2} + H_2 \longrightarrow C_k H_{2k+2} + C_l H_{2l+2} \qquad (10)$$

cu $k + l = m$ și $1 \leqslant k,\ l \leqslant n - 1$.

De reținut relația evidentă între masa moleculei care crachează și masele moleculelor produse, relație care a determinat alegerea masei moleculare drept caracteristică în raport cu care se definesc funcțiile de repartiție utilizate. Cu această alegere, funcția de repartiție a produselor de reacție $p(x, y)$ are următoarele proprietăți:

$$(i) \qquad p(x, y) = p(y + 2 - x,\ y)$$

$$(ii) \qquad p(x, y) = 0 \quad \text{pentru } x < 16 \qquad (11)$$

$$(iii) \qquad \int_{0}^{+\infty} p(x,\ y)\, \mathrm{d}x = 2 \int_{\frac{y}{2}+1}^{+\infty} p(x, y)\, \mathrm{d}x = 2$$

acceptînd ca unitate de măsură a cantităților transformate — molul.

După cum s-a arătat, uzual amestecurile de hidrocarburi sînt caracterizate prin curbe de distilare, în particular prin curba PRF. Între punctele de fierbere ale fracțiunilor petroliere și masa lor moleculară medie există corelații destul de precise, de pildă ecuația:

$$M_m = (7k - 21{,}5) + (0{,}76 - 0{,}04k)t + (0{,}0003k - \\ - 0{,}00245)t^2 \qquad (12)$$

în care intervine așa-numitul factor de caracterizare k, măsură a proporției de hidrocarburi parafinice/ naftenice/ aromatice sau a proporției carbon/hidrogen în amestec [8]. Relația (12) permite și trecerea inversă, dată fiind monotonia funcției pe intervalul de interes.

Forma exactă a funcției $p(x, y)$ rareori poate fi stabilită. Se recurge, de obicei, la aproximări convenabile prin funcții simple, în această lucrare prin funcții polinomiale. În continuare s-a utilizat aproximarea:

$$p(x,\ y) = \begin{cases} A(x - a)\,(x - b)\,(x^2 - (a + b)x + c(y)) \\ \qquad \text{pentru } a \leqslant x \leqslant b \\ 0 \\ \qquad \text{pentru } x < a \text{ sau } x > b \end{cases} \qquad (13)$$

în care a și b sînt, respectiv, cea mai mică și cea mai mare greutate a moleculelor produs, limita superioară depinzînd desigur de y. Funcția (13) este simetrică față de punctul $(a + b)/2$, îndeplinind astfel condiția (11, *i*), iar constanta A se alege în așa mod ca relația (11, *iii*) să aibă loc. Prin alegerea lui c — uzual o funcție de greutatea y a moleculelor care se transformă — se poate obține o varietate mare de funcții $p(x, y)$ care să corespundă unor particularități efective ale mecanismului transformărilor chimice. Polinomul de gradul patru în x poate avea un maxim sau două maxime și un minim. Prima situație corespunde unei probabilități mai mari de cracare a moleculei y în două molecule de masă sensibil egală; a doua situație corespunde favorizării desprinderii din structura moleculei y a unor lanțuri mai scurte, periferice.

Forma funcției $p(x, y)$ poate fi „ajustată" din valoarea lui c: $c \geqslant (a + b)^2/4$ asigură un semn constant pe intervalul (a, b); $(a + b)^2/4 \leqslant c < (a^2 + b^2)/2$ face ca funcția să aibă două maxime; $c \geqslant (a^2 + b^2)/2$ conduce la o funcție unimodală.

Dacă are loc hidrocracarea unui amestec de parafine, atunci $a = 16$ este masa moleculei de metan, iar $b = y - 14$ masa celei mai grele hidrocarburi care se poate obține din moleculele y. Practic, cantitatea de metan obținută prin hidrocracare este cu totul neînsemnată, așa încît probabil $a > 16$ și, implicit, $b = y + 2 - a < y - 14$. În orice caz, se observă că în intervalul $(y - 14, y)$ nu apar produse din sursa y. Această observație sugerează finețea diviziunii $\{x_i\}$, $(i = 0, 1, 2, \ldots, n)$ care se folosește la discretizarea sistemului de ecuații (1), (2), (3), (4): dacă $x_i - x_{i-1} \leqslant 14$, atunci termenul cu $i = j$ din exprimarea (8) este nul, ceea ce înlătură aspectul neuzual semnalat, pentru cazul în care se hidrocrachează amestecuri predominant parafinice.

Este știut însă că materiile prime pentru hidrocracare au un conținut important de hidrocarburi naftenice și aromatice, poate și unele nesaturate, care sînt hidrodeciclizate, hidrodezalchilate sau hidrogenate. Din punctul de vedere al variației de masă moleculară, hidrodezalchilarea poate fi inclusă în mecanismul de hidrocracare discutat. Celelalte două transformări, hidrodeciclizarea și hidrogenarea, au efect de creștere a masei moleculare și, fără îndoială, au o cinetică specifică. Variația de masă moleculară este de cel puțin 2, deci finețea-limită $x_i - x_{i-1} = 14$ utilizată la discretizarea ecuațiilor (1), (2), (3), (4) nu mai satisface; apar din nou transformări în interiorul aceleiași clase, ba mai mult, produse în clasa superioară de mase moleculare.

Cu toate acestea, deoarece procesul major este cel de hidrocracare orientat spre diminuarea maselor moleculare, s-a reținut mecanismul discutat în cazul parafinelor cu cîteva modificări care să țină seamă, cel puțin în parte, de reacțiile paralele amintite.

În primul rînd, s-a modificat punctul superior, în care funcția $p(x, y)$ se anulează, $b = y + 2\alpha + 2 - a$, ceea ce indică creșterea masei moleculare a speciei y prin consumul mediu a α moli de hidrogen în procese de hidrodeciclizare și hidrogenare și hidrocracarea prin consumul paralel a încă unui mol de hidrogen. Parametrul α depinde, în principal, de conținutul de hidrocarburi naftenice și aromatice al materiei prime, dar și de masa y a speciei moleculare supusă transformării.

În al doilea rînd, trebuie luat în considerare aspectul energetic. Literatura indică pentru procesele consumatoare de hidrogen următoarele efecte energetice medii (exoterme), raportate la un mol de hidrogen consumat [3]:

— hidrocracare	10 400	cal/mol H_2
— hidrodeciclizare	7 800	cal/mol H_2
— saturare aromatice	15 600	cal/mol H_2

În calcule s-a considerat un efect energetic global:

$$H = -10\,400 - \alpha(7\,800\,\delta + 15\,600(1 - \delta)) \qquad (14)$$

cu δ dependent, în primul rînd, de proporția naftenice/aromatice.

Pentru ca modelul matematic să se apropie de completitudine, mai trebuie precizate cîteva detalii: cum depind constantele de viteză de masa moleculară, cum depinde consumul suplimentar de hidrogen de clasa de molecule transformate, ce formă concretă ia $c(y)$ în funcția (13).

În literatură se indică un raport al vitezelor de hidrocracare de 1/32/72/120 pentru hidrocarburi relativ pure în ordinea $C_5/C_{10}/C_{15}/C_{20}$ [7]. Această indicație a stat la baza stabilirii printr-o metodă regresională a relației:

$$k(x) = k_0(-22{,}274 - 0{,}2601x + 0{,}0008673x^2) \qquad (15)$$

care trebuie privită ca punct de plecare al unor ajustări ulterioare în raport cu calitățile amestecului transformat, ale catalizatorului utilizat etc.

Hidrogenul suplimentar, în cantitate de α moli, a fost menținut constant chiar dacă pentru hidrocarburi cu mai puțin de 6 atomi de carbon este evident nul. Intervine aici viteza mică de transformare a hidrocarburilor ușoare, care face ca hidrogenul efectiv consumat pentru hidrocarburile ciclice să depindă cel puțin calitativ corect de masa moleculară a componentului transformat. Desigur, s-au imaginat funcții $\alpha(x)$ diverse, dar influența lor asupra performanțelor modelului nu a fost de natură să încurajeze adîncirea studiului în această direcție.

„Constanta" c din expresia funcției de repartiție a produselor de reacție a fost făcută să varieze deasupra valorii minime precizate, cu puterea a patra a lui y, depinzînd de 2 parametri. S-au avut în vedere, în primul rînd, valoarea minimă permisă $c_1 = (a + b)^2/4$, pentru a se asigura un semn constant funcției de repartiție, și valoarea $c_2 = (a^2 + b^2)/2$ dincolo de care $p(x, y)$ este unimodală. S-a reținut apoi faptul că desprinderea lanțurilor C_4 este uzual considerabil mai probabilă decît a hidrocarburilor

mai uşoare [7], aşa încît pentru hidrocarburile parafinice cu opt atomi de carbon ($y = 114$) funcţia de repartiţie $p(x, y)$ trebuie să fie unimodală. Cei doi parametri β, γ intervin în modul următor:

$$\begin{aligned} b_1 &= 1/(\gamma - 114) - \beta(\gamma + 114) \\ b_2 &= -114\, b_1 - 114^2\beta \\ d &= \beta y^2 + b_1 y + b_2 \\ c(y) &= dc_1 + (1 - d)c_2 \end{aligned} \tag{16}$$

Pentru octani $y = 114$ şi $d = 0$, ceea ce face $c(y) = c_2$ asigurînd astfel unimodalitatea; pentru $y = \gamma$ rezultă $d = 1$ şi $c(y) = c_1$, ceea ce corespunde unei probabilităţi de desfacere a moleculei în două părţi egale, aproape nulă.

Rememorînd etapele parcurse în elaborarea modelului matematic al procesului de hidrocracare, se observă că sînt opt constante care intervin în calcule: rădăcina cea mai mică a funcţiei (13), a; consumul suplimentar mediu de hidrogen, α; parametrii β, γ care intervin în relaţia (16); proporţia de hidrocarburi naftenice/aromatice măsurată prin δ; cei trei coeficienţi ai expresiei polinomiale (15) pentru constantele de viteză. Constanta k_0 din ecuaţia (15) a fost scrisă în forma Arrhenius obişnuită cu o energie de activare de aproximativ 20 000 cal/(mol · grd) şi un factor preexponenţial care să aducă pe k_0 în apropierea unităţii. Alegerea acestei ultime valori are mai puţină importanţă, deoarece k_0 apare multiplicativ în ecuaţia (15); aşadar, ea va fi oricum corectată odată cu ajustarea coeficienţilor polinomului.

Ilustrativ, se dau în încheierea acestei secţiuni valorile celor opt constante utilizate pentru primele calcule, calitative, cu modelul propus: $a = 17$; $\alpha = 0{,}6$ $\beta = 0{,}0000025$; $\gamma = 614$; $\delta = 0{,}5$, la care se adaugă cei trei coeficienţi din expresia (15). Cele opt valori aduc rezultatele calculelor în zona plauzibilului şi permit unele aprecieri asupra calităţii modelului.

Estimarea parametrilor modelului matematic

Valorile celor opt parametri au o importanţă cu totul calitativă. După cum s-a arătat, aceste valori au fost utile pentru unele calcule orientative, dar, evident, ele nu pot decît întîmplător să reprezinte o situaţie reală. Operaţia de transformare a relaţiilor propuse într-un model al unui reactor dat, cunoscută în literatură sub numele de estimare de parametri, presupune existenţa unor date experimentale recoltate în diferite condiţii, de pe reactorul respectiv. Datele utilizate în continuare sînt mai mult sau mai puţin „confecţionate" prin compilarea cîtorva surse de literatură [1, 7]. Pentru metoda de estimare acest aspect are mai puţină importanţă.

Materia primă este un amestec de hidrocarburi cu puncte de fierbere între 150 şi 510°C [7]. Hidrogenul utilizat conţine hidrocarburi pînă la C_4. Volumul de reacţie a fost împărţit în patru zone, reprezentînd, în sensul curgerii fluxului material, 15,5; 23,0; 30,5, respectiv 31,0% din total [1]. Între zone are loc o răcire a amestecului cu hidrogen la temperatura ambiantă.

După cum se ştie, estimarea de parametri constă în modificarea după anumite reguli a valorilor parametrilor de estimat pînă cînd un criteriu de apropiere model-obiect (proces) modelat atinge o valoare satisfăcătoare. Problema primei aproximări a parametrilor este rezolvată dacă se atribuie iniţial acestora valorile precizate.

Regula de modificare a parametrilor este prezentată sintetic de relaţia:

$$a_i = a_{i_0} + R_i\,(2\theta - 1)^k \tag{17}$$

în care θ este o variabilă aleatoare cu repartiţie uniformă pe intervalul [0, 1], k un exponent întreg, pozitiv şi impar, a_{i_0} ($i = 1, 2, \ldots, n_p$) coordonatele centrului intervalului multidimensional de amplitudine $\pm R_i$ ($i = 1, 2, \ldots, n_p$) în interiorul căruia iau valori cei n_p parametri de estimat [2]. Criteriul de apropiere este evaluat repetat pentru diferite seturi a_i ($i = 1, 2, \ldots, n_p$) generate de relaţia (17) şi, de fiecare dată cînd se obţine o îmbunătăţire, valorile curente a_i iau locul valorilor centrale a_{i_0}, aşa încît intervalul multidimensional este mobil în spaţiul parametrilor. La începutul explorării, mai grosieră, se atribuie lui k valoarea 1, ceea ce asigură accesul uniform la punctele din intervalul multidimensional. Ulterior, pentru un cîştig de fineţe, se atribuie lui k valori superioare, ceea ce favorizează punctele mai apropiate de punctul central. Se poate practica o modificare ciclică a exponentului din ecuaţia (17), în scopul protecţiei faţă de unele particularităţi locale ale criteriului de comparaţie model-obiect modelat [2].

Criteriul efectiv utilizat pentru estimarea parametrilor conţinuţi în modelul reactorului de hidrocracare a fost o sumă a pătratelor diferenţelor dintre procentele de produs experimental şi calculat, care distilă pînă la o anumită temperatură (variabilă din 30 în 30 de grade), la care s-au adunat pătratele diferenţelor dintre temperaturile calculate şi experimentale la ieşirile din cele patru zone, în care este divizat volumul de catalizator din reactor. Cu alte cuvinte, criteriul compară curba de distilare a produsului experimental cu aceea a „produsului" calculat şi profilurile de temperatură în lungul reactorului stabilite experimental şi prin calcul. Desigur, se urmăreşte o valoare cît mai mică a criteriului ales.

După 33 de evaluări ale criteriului propus s-au atins următoarele valori experimentale şi calculate pentru curbele PRF (din 30 în 30 de grade, începînd cu 30°C):

– experimental:	6,2	9,1	15,3	22,7	32,3	42,0	52,0	61,5
– calculat:	6,7	11,6	17,2	24,4	32,6	41,4	51,1	60,6

	69,2	75,9	83,1	90,1	97,6	99,9	100,0	100,0%
	70,4	80,4	88,6	95,0	98,5	99,8	100,0	100,0%

şi pentru temperaturile de ieşire din cele patru zone de reacţie:

– experimental:	420,0	420,0	419,0	418,0 °C
– calculat:	420,2	421,1	419,8	413,4 °C

Valorile corespunzătoare ale parametrilor sînt $a = 15{,}85$; $\alpha = 0{,}86$; $\beta = 0{,}0000023$; $\gamma = 546{,}4$; $\delta = 0{,}5$ nemodificat, datorită lipsei de variaţie în

compoziție a materiei prime, și cei trei coeficienți din expresia (15) modificați după cum urmează: — 16,950; 0,2706; 0,0007917. Pătratul mediu al abaterilor, calculat prin împărțirea criteriului la 21, numărul abaterilor, este la această etapă 5,68, diferit cu numai 0,02 de valoarea cea mai bună anterioară, ceea ce este un semnal de oprire a explorării, mai ales că parametrii înșiși nu se mai modifică esențial.

Relațiile prezentate în secțiunile precedente, actualizate cu valorile parametrilor stabilite pe calea arătată, modelează cu calitățile și abaterile semnalate o situație din multe posibile. Se poate afirma că avem un model al procesului dacă sistemul de relații poate fi considerat reprezentativ și pentru alte condiții.

Dacă se trece de la conversii medii — cazul care a servit la estimarea parametrilor — la conversii mai mici sau superioare (prin modificarea adecvată a temperaturii de acces a materiei prime) se obțin pentru produs curbe PRF experimentale și calculate apropiate:

a) la conversii mici:

— experimental:	1,8	3,0	4,6	8,0	13,5	19,0	26,1	35,1
— calculat:	2,8	4,9	7,5	11,0	15,2	20,2	26,9	34,1
	44,4	56,1	66,1	81,0	92,0	98,3	99,5	
	43,8	57,3	71,2	84,9	94,8	99,2	99,6	
	100,0	100,0%						
	100,0	100,0%						

b) la conversii mari:

— experimental:	8,8	15,1	27,0	42,5	56,4	66,9	74,5
— calculat:	12,5	21,1	30,5	41,3	52,5	63,2	73,2
	82,1	88,9	94,3	98,3	99,7	100,0	100,0%.
	81,6	88,4	93,7	97,1	99,0	99,8	100,0%.

din nou din 30 în 30 de grade, primul punct fiind 30°C.

Dacă se calculează același criteriu de apropiere, limitat numai la curbele de distilare, se obține, respectiv, 5,42 și 5,69, ceea ce menține modelul în limitele de calitate acceptate. Aceste abateri medii, de aproximativ 2,4% distilat, ca și abaterile extreme, care ating 6% trebuie comparate cu erorile experimentale în stabilirea curbelor PRF.

Concluzii

Parcurgerea elementelor teoretice legate de discretizarea unui mecanism chimic pe un continuum de specii moleculare și completarea cu unele elemente specifice procesului de hidrocracare au condus la un model matematic al procesului care în urma operației de estimare a parametrilor s-a dovedit nu numai flexibil, dar și destul de general.

Ceea ce aduce nou această lucrare este punerea pe bază rațională a discretizării continuumului de componenți și definirea pseudospeciilor moleculare în raport cu masa lor moleculară, fapt care permite aproximarea polinomială a funcției de repartiție a produselor de reacție ținînd seama de transformările chimice care efectiv au loc. Parametrizarea este în bună parte inedită și aplicarea metodei de estimare a parametrilor aleși este de asemenea nouă.

Metodologia de construire a modelului și de estimare a parametrilor se consideră a fi utilizabilă și pentru alte procese cu mecanisme chimice complexe.

Bibliografie

1. BENNETT, R. N. și BOURNE, K. H. "Symposium on Advances in Distillate and Residual Oil Technology", New York, 27 aug — 1 sept. 1972, p. 109.
2. HEUCKROTH, M. W., GADDY, J.L. și GAINES, L.D. AIChE J. 22, nr. 4, 1976, p. 744.
3. JAFFE, S. B. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13, nr. 1, 1974, p. 34.
4. LEE, H. H. AIChE J, 24, nr. 2, 1978, p. 116.
5. NICOLESCU, M. și alții „Manual de analiză matematică" Ed. Academiei R.S.R., București, 1964, p. 321.
6. OZAWA, Y. Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, nr. 2, 1973, p. 125.
7. STANGELAND, B. E. Ing. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13, nr. 1, 1974, p. 71.
8. ȚUNESCU, R. C. „Tehnologia distilării țițeiului", Ed. didactică și pedagogică, București, 1976, p. 182.

Intrat în redacție: 22. I. 1981

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A METACRILATULUI ȘI ACRILATULUI DE 3-CLOR-2-HIDROXIPROPIL

BREVET R.S.R. Nr. 75826

Invenția se referă la un procedeu de obținere a metacrilatului și acrilatului de 3-clor-2-hidroxipropil. Aceste substanțe pot fi folosite pentru sinteza metacrilatului respectiv acrilatului de glicidil, cît și ca stabilizatori pentru plastisoli și clorurii de vinil sau sub formă de polimeri și copolimeri cu aplicații importante.

Conform invenției reacția dintre acidul acrilic și epiclorhidrină are loc în prezența clorurii de trietilamoniu drept catalizator, în cantitate de 6—10% și a hidrochinonei în cantitate de 0,5% la temperatura de 40—90°C. Raportul molar acid/epiclorhidrină este de 1—2/1.

Procedeul conform invenției are următoarele avantaje:
— randamentul reacției este de peste 96%;
— catalizatorul se poate recupera integral;
— reacția are loc fără folosirea unui solvent organic, catalizatorul fiind solubil pe tot parcursul reacției.

Dosar nr. 96759 Int. Cl[3]: C 07 C 69/54
Data înregistrării: 02.03.1979 Titular: Întreprinderea chimică „Carbosin" Copșa Mică
Data publicării: 28.02.1981

GHEORGHE I. BĂRBATU
VASILE IONESCU
NICOLAE IOANESI

Valorificarea superioară a componenţilor de benzină prin determinarea lotului economic

C.Z. 665, 633; 621—503. 55

În lucrarea de faţă se aplică programarea multilot la condiţionarea benzinelor finite prin amestec de componenţi de diverse provenienţe tehnologice (exceptînd procesele de alchilare, polimerizare, izomerizare).

Se demonstrează pe un exemplu concret că cel mai redus preţ de cost posibil se obţine numai atunci cînd se respectă restricţia

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = L_{ec}$$

unde L_{ec} — reprezintă lotul economic, de compoziţie optimă — corespunzător minimului curbei $C = f(L)$ curbă trasată cu ajutorul calculatorului electronic (C reprezentînd preţul de cost unitar).

Multilot programming is applied to the conditioning of finite gasolines by blending the components, obtained via various technological processes (except for the following processes: alkylation, polymerization and izomeritation). An example is provided showing that the lowest possible price can be obtained when the restriction $\sum_{i=1}^{n} x_i = L_{ec}$ is applied, where l_{ec} is the optimal composition economic lot corresponding to the minimum of the curve $c = f(L)$ plotted by computer, where C is the unit cost.

В настоящей работе описывается применение группового программирования при кондиционировании бензинов смешением компонентов различного технологического происхождения (за исключением процессов алкилирования, полимеризации, изомеризации) Демонстрируется на конкретном примере, что наиболее низкая цена достигается когда соблюдается ограничение $\sum_{i=1}^{n} x_i = L_{ec}$ — представляет экономную партию, оптимального состава соответствующию минимум на кривой $C=f(L)$, построенной с помощью калькулятора (C представляет единичную себестоймость).

După cum se ştie, în actualul context al crizei energetice mondiale, gospodărirea judicioasă a componenţilor petrolieri se impune cu pregnanţă crescîndă. În acest sens s-a elaborat o serie de modele matematice de programare liniară care, rezolvate pe calculator electronic, au furnizat reţete optime de amestec al componenţilor disponibili, cu minimizarea costului total de fabricaţie [1—3].

În această lucrare s-a stabilit că la prepararea benzinelor finite prin amestec de componenţi, pentru a se obţine eficienţa maximă posibilă corespunzătoare celei mai judicioase utilizări a componenţilor disponibili, trebuie selectată acea reţetă care corespunde lotului economic. Acest lot economic se obţine prin minimizarea curbei $C = f(L)$, în care:

C reprezintă — costurile diverselor reţete, pentru diverse loturi de preparat, de o anumită mărime, lei;

L — loturile de diferite mărimi, impuse în diverse modele de programare liniară.

Lotul economic de preparat (L_{ec}) se obţine prin anularea derivatei întîi a curbei $C = f(L)$, obţinîndu-se punctul de minim — optim — care reprezintă totodată corespondentul celor mai reduse costuri ale componenţilor disponibili.

Pentru a ilustra aplicarea metodei se apelează la un exemplu. Se presupune că se dispune de 10 componenţi în cantităţile şi calităţile indicate în tabelul 1. S-au luat în consideraţie numai specificaţiile calitative care pun, de obicei, probleme la prepararea benzinelor finite din amestec de componenţi, şi anume densitatea relativă (d_4), cifra octanică Research (COR) şi cifra octanică Motor (COM), sulf mercaptanic,

Dr. ing. GHEORGHE I. BĂRBATU, Chimpex — Constanţa.
Dr. VASILE IONESCU, Academia de studii economice — Bucureşti.
Ing. NICOLAE IOANESI, Ministerul Industriei Chimice — Bucureşti.

Tabelul 1

SPECIFICAȚIILE COMPONENȚILOR BENZINEI

Nr. rez.	Stoc, t	d_4^{15}	COR	COM	Sulf mercaptanic, p.p.m.	Presiunea de vapori, mm Hg	Gume actuale, mg la 100 cm	Cost, lei/t
1	6 000	0,756	92	81	14	300	2	3 900
2	3 500	0,755	91	80	13	400	2	3 800
3	3 400	0,740	88	78	15	500	4	3 400
4	4 000	0,742	89	90	10	600	3	3 500
5	3 000	0,748	90	79	18	650	2	3 550
6	10 000	0,760	93	82	20	450	1	4 100
7	4 000	0,751	90	80	15	500	5	3 550
8	4 500	0,738	80	77	10	700	1	3 000
9	3 800	0,740	94	83	9	480	4	4 150
10	5 000	0,750	91	80	8	350	3	3 800

presiunea de vapori, conținutul în sulf total, gume actuale. În tabelul 1 sînt indicate și prețurile componenților de care se dispune.

Cu datele din tabelul 1 se scrie următorul model matematic de programare multilot:

$$\min F = 3900x_1 + 3800x_2 + 3400x_3 + 3500x_4 + 3550x_5 + 4100x_6 + 3550x_7 + 3000x_8 + 4150x_9 + 3800x_{10}$$

$$\sum_{i=1}^{10} x_i = L_i$$

unde L_i reprezintă suma cantităților de benzină de diferite calități din rezervoarele 1—10 și F — costul benzinelor finite (lei/t), corespunzător unui anumit lot.

Restricția de densitate:

$$\frac{x_1}{0,756} + \frac{x_2}{0,755} + \frac{x_3}{0,740} + \frac{x_4}{0,742} + \frac{x_5}{0,748} + \frac{x_6}{0,760} + \frac{x_7}{0,751} + \frac{x_8}{0,738} + \frac{x_9}{0,740} + \frac{x_{10}}{0,750} \geqslant \frac{L_i}{0,755}$$

S-a impus condiția solicitată ca benzina finită să aibă densitatea de maximum 0,755.

Restricția referitoare la cifra octanică Research (COR):

$$\frac{x_1}{0,756}\cdot 92 + \frac{x_2}{0,755}\cdot 91 + \frac{x_3}{0,740}\cdot 88 + \frac{x_4}{0,742}\cdot 89 + \frac{x_5}{0,748}\cdot 90 + \frac{x_6}{0,760}\cdot 93 + \frac{x_7}{0,751}\cdot 90 + \frac{x_8}{0,738}\cdot 80 + \frac{x_9}{0,740}\cdot 94 + \frac{x_{10}}{0,750}\cdot 91 \geqslant \frac{L_i}{0,755}\cdot 90$$

S-a impus condiția obținerii unei benzine cu COR minimum 90.

Restricția referitoare la cifra octanică COM:

$$\frac{x_1}{0,756}\cdot 81 + \frac{x_2}{0,755}\cdot 80 + \frac{x_3}{0,740}\cdot 78 + \frac{x_4}{0,742}\cdot 90 + \frac{x_5}{0,748}\cdot 79 + \frac{x_6}{0,760}\cdot 82 + \frac{x_7}{0,751}\cdot 80 + \frac{x_8}{0,738}\cdot 77 + \frac{x_9}{0,740}\cdot 83 + \frac{x_{10}}{0,750}\cdot 80 \geqslant \frac{L_i}{0,755}\cdot 80$$

S-a impus benzinei finite restricția de a avea o COM de minimum 80.

Restricția referitoare la conținutul de sulf mercaptanic:

$$14\,x_1 + 13\,x_2 + 15\,x_3 + 10\,x_4 + 18\,x_5 + 20\,x_6 + 15\,x_7 + 10\,x_8 + 9\,x_9 + 10\,x_{10} \leqslant L_i \cdot 15$$

S-a impus benzinei finite condiția de a nu depăși conținutul de sulf mercaptanic peste conținutul de maximum 15 p.p.m.

Restricția referitoare la tensiunea de vapori maxim admisibilă a benzinei de preparat:

$$300\,x_1 + 400\,x_2 + 500\,x_3 + 600\,x_4 + 650\,x_5 + 450\,x_6 + 500\,x_7 + 700\,x_8 + 480\,x_9 + 350\,x_{10} \leqslant L_i \cdot 500$$

S-a impus benzinei finite restricția de a nu avea o presiune de vapori mai mare decît 500 mm.

Restricția referitoare la conținutul în gume actuale, în mg/100 cm³ benzină:

$$2\,x_1 + 2\,x_2 + 4\,x_3 + 3\,x_4 + 2\,x_5 + x_6 + 5\,x_7 + x_8 + 4\,x_9 + 3\,x_{10} \leqslant L_i \cdot 3$$

S-a impus benzinei finite condiția de a nu avea un conținut de gume mai mare decît 3 mg/100 cm³ benzină.

S-a rezolvat modelul matematic pe calculator electronic pentru multiple loturi de preparat, în speță pentru 5 000, 10 000 și 15 000 t benzină finită, și s-au obținut următoarele soluții optime de amestec.

Pentru lotul de 5 000 t:

$x_1 = 1081,57$ t
$x_3 = 2428,95$ t
$x_4 = 434,95$ t
$x_5 = 761,67$ t
$x_8 = 292,85$ t
min $F = 17\,581\,000 =$
$= 3516,279$ lei/t

Pentru lotul de 10 000 t:

$x_1 = 2121,56$ t
$x_3 = 5008,76$ t
$x_4 = 1398,01$ t
$x_8 = 1443,59$ t
$x_{10} = 28,05$ t
min $F = 34\,634\,366 =$
$= 3463,436$ lei/t.

Pentru lotul de 15 000 t:

$$x_1 = 2\,621{,}17 \text{ t}$$
$$x_3 = 5\,400 \text{ t}$$
$$x_4 = 4\,000 \text{ t}$$
$$x_5 = 678{,}11 \text{ t}$$
$$x_8 = 1050{,}35 \text{ t}$$
$$x_{10} = 1250{,}35 \text{ t}$$

$\min F = 52\,892\,233 = 3526{,}1536$ lei/t.

Aceste trei puncte, determinate prin rezolvarea modelului, corespund unei parabole a cărei ecuaţie este:

$$y = ax^2 + bx + c$$

Coeficienţii a, b, c rezultă din rezolvarea sistemului:

$$\begin{cases} a\ 5\,000^2 + b\ 500 + c = 3\,516{,}279 \\ a\ 10\,000^2 + b\ 10000 + c = 3\,463{,}436 \\ a\ 15\,000^2 + b\ 15000 + c = 3\,526{,}1536 \end{cases}$$

După rezolvarea acestui sistem, se poate scrie ecuaţia care reprezintă curba $C = f(L)$, şi anume:

$$y = 0{,}00000231121\ x^2 - 0{,}0423673\ x + c$$

Anulînd derivata întîi, se obţine x, respectiv lotul optim de preparat:

$$0{,}00000462242\ x = 0{,}04523673$$

$$x_{\min} = L_{ec} = \frac{0{,}04523673}{0{,}00000462242} = 9786 \text{ t}$$

Deci, lotul economic de preparat — cu cel mai redus preţ de cost — este de 9 786 t, care poate fi rotunjit în cazul luat ca exemplu la 10 000 t.

În concluzie, în actualul context al crizei energetice, aplicarea acestei metode este o sursă de importante economii, rezultate din gospodărirea judicioasă a componenţilor. Astfel, pentru cazul luat ca exemplu, dacă se pune problema pregătirii prin amestec de componenţi a unui lot de 5 000 t benzină, în modelul matematic se vor prevedea 5 000 t, iar în practică se va pregăti un lot de 10 000 t. Alternativa de a pregăti iniţial 5 000 t şi ulterior alte 5 000 t nu este cea mai economică, deoarece în acest caz costul de condiţionare din componenţi a lotului respectiv, ar fi:

$$10\,000 \times 3\,516{,}279 = 35\,162\,790 \text{ lei}$$

Or, costul reţetei optime rezultate pentru lotul economic este de:

$$10\,000 \times 3\,463{,}436 = 34\,634\,360 \text{ lei}$$

ceea ce indică un avantaj economic al metodei elaborate în această lucrare — pentru cazul luat ca exemplu — de:

$$35\,162\,790 \text{ lei} - 34\,634\,360 \text{ lei} = 528\,430 \text{ lei.}$$

Iată, deci, că nu este suficient a se elabora modele matematice pentru obţinerea reţetelor optime de amestec la cel mai redus preţ de cost. Preţul de cost cel mai redus se obţine numai atunci cînd se respectă restricţia:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = L_{ec}$$

în care L_{ec} reprezintă lotul economic, de compoziţie optimă, corespunzătoare minimului curbei $C = f(L)$, curba trasată prin puncte cu ajutorul calculatorului electronic.

De menţionat că restricţiile impuse pentru cifrele octanice nu sînt valabile în cazul benzinelor aditivate cu compuşi alchilici antidetonanţi cu plumb. Restricţiile respective se aplică pentru toate benzinele naturale, cu excepţia benzinelor rezultate din alchilare, izomerizare sau polimerizare. În cazurile exceptate se aplică restricţii specifice, neliniare.

Bibliografie

1. DUMITRU, V., BĂRBATU, I. GH. şi IONESCU, V. „Aplicarea programării liniare la prepararea din componenţi a benzinelor şi motorinelor destinate exportului. Petrol şi Gaze, 17, nr. 11, 1966, p. 599.
2. MĂNESCU, M., DUMITRU, V., IONESCU, V., BĂRBATU, I. GH. „Programarea matematică în industria petrolieră, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1970.
3. BĂRBATU, I. GH. şi IONESCU, V „Cercetarea operaţională în întreprinderile industriale", Ed. tehnică, Bucureşti, 1981.

Intrat în redacţie: 18.IX.1981

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A 2-CIAN-4-NITROANILINEI

BREVET R.S.R. Nr. 73153

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 2-cian-4-nitroanilinei, intermediar utilizat la sinteza coloranţilor de dispersie.

Conform invenţiei se nitrează *o*-clorbenzonitrilul cu un amestec sulfonitric constituit din 4—9% acid azotic, 90—87% acid sulfuric şi 6—4% apă, la temperatura de 15—20°C, se separă 2-cian-4-nitroclorbenzenul obţinut prin diluarea masei cu apă şi gheaţă, se filtrează, se spală şi se usucă; 2-cian-4-nitro-clorbenzenul se tratează sub presiune cu o soluţie apoasă de amoniac de 40—50% la 75—100°C şi se izolează 2-cian-4-nitroanilina prin filtrare, spălare şi uscare.

Aplicarea invenţiei are avantajul obţinerii de 2-cian-4-nitroanilină de puritate avansată cu randamente superioare.

Dosar nr. 92450
Data inregistrării: 14.12.1977
Data publicării: 14.02.1981
Int. Cl²: C 07 C 87/52

Titular: Întreprinderea de coloranţi „COLOROM" Codlea, Jud. Braşov.

GHEORGHE C. SUCIU
GHEORGHE DUMITRAȘCU

Optimizarea transferului de căldură în instalații din industria de prelucrare a hidrocarburilor

C.Z. 665. 6; 66. 015. 24

Una dintre cele mai importante părți ale unei instalații de distilarea țițeiului este trenul de preîncălzire a acestuia. Creșterea costului combustibilului a condus la intensificarea recuperării căldurii. De aici necesitatea unei evaluări economice pentru determinarea schemei optime de preîncălzire.

One of the most important parts of a crude unit is the crude preheat exchanger train. The rising cost of fuels has increased the incentive for additional heat recovery. Thus the necessity of an economic evaluation to determine the heat exchange network with the optimum level of heat recovery is evident.

Одной из наиболее важных частей нефтеперегонных установок является узел подогревания нефти. Рост цены топлива привел к интенсификации рекуперирования тепла. Из этого вытекает необходимость экономической оценки вопроса, с целью оптимизации схемы подогревания.

Reducerea consumului de energie constituie pentru industria chimică cea mai directă și eficace modalitate de conservarea resurselor energetice și pentru reducerea costurilor de fabricație.

Una dintre variantele concrete de reducere a consumului de energie o constituie extinderea utilizării raționale a aparatelor de schimb de căldură prin: apropierea diferențelor de temperatură, optimizarea schemelor de dispunere a aparatelor și proiectarea adecvată a fiecărui aparat.

În această lucrare se va aborda sumar problema generală a optimizării schemelor de transfer de căldură în industria de prelucrare a hidrocarburilor, concretizîndu-se apoi mai detaliat modul de optimizare prin programarea dinamică a trenului de preîncălzire a țițeiului într-o instalație de distilare atmosferică și în vid (DAV).

Pentru cazul cel mai general, problema optimizării schemelor de transfer de căldură poate fi enunțată astfel [13]: dacă N_h este numărul total de fluxuri calde h_i, $i = 1, 2, \ldots, N_h$, iar N_c numărul total de fluxuri reci C_j, $j = 1, 2, \ldots, N_c$, să se stabilească schema optimă de transfer de căldură compusă din schimbătoare, răcitoare și/sau încălzitoare, astfel încît să se atingă temperaturile de ieșire impuse pentru fiecare flux. Sînt posibil de realizat două cazuri extreme în rezolvarea acestei probleme: cazul în care se transferă maximum de căldură între fluxurile procesului, ceea ce implică investiția maximă, și cazul în care nu intervine schimb de căldură între fluxuri, fiecare fiind răcit sau încălzit prin combustibil sau prin utilități, caz care implică consum maxim de energie. Schema optimă se va găsi între cele două extreme. Exprimînd costul aparatelor de transfer de căldură prin ecuația Colburn, funcția obiectiv de minimizat este [9].

$$C = \delta \left[\sum_i C_{si} + \sum_i C_{Ai} \right] + \sum_u \sum_k U_u S_{uk} \qquad (1)$$

Datele de bază în rezolvarea acestei probleme cuprind: debitele; temperaturile de intrare și ieșire a fluxurilor; coeficienții generali de transfer de căldură; exponenții ecuațiilor Colburn pentru calculul costurilor aparatelor; costurile apei, aburului și combustibilului; temperaturile de intrare și ieșire a apei; presiunea aburului saturat; proprietățile fizice ale fluxurilor etc.

Figura 1 ilustrează cazul general al unei astfel de scheme, punînd în evidență atît posibilitatea transferului de căldură între fluxurile tehnologice, cît și încălzirea sau răcirea cu utilități, inclusiv prin folosirea cuptoarelor tubulare [6].

Întrucît, chiar pentru scheme simple, numărul de cazuri de analizat este foarte mare, a fost necesar, pentru depășirea implicațiilor combinatoriale, să se recurgă la soluționări atît prin metode euristice, cît și prin diverse metode ale programării matematice; sînt consemnate diverse metode de căutare a schemei optime (tabelul 1) [6, 9, 10, 11, 12, 13, 18], iar o analiză critică a metodelor de optimizare la nivelul anului 1974 este dată în [5].

Un caz particular al problemei de optimizare a schemelor de transfer de căldură îl reprezintă situația în care numărul fluxurilor care se încălzesc este egal

Prof. dr. ing. GHEORGHE SUCIU și ing. GHEORGHE DUMITRAȘCU, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.

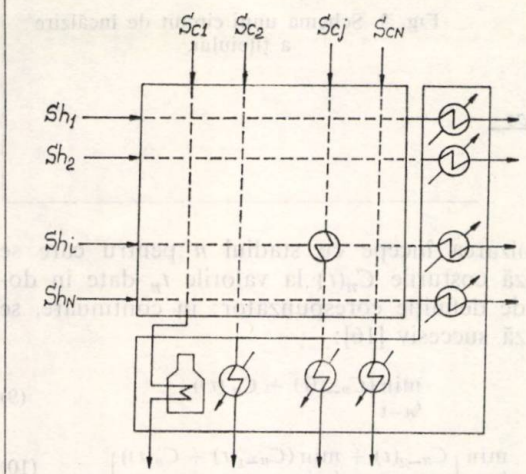


Fig. 1. Schemă generală de transfer de căldură.

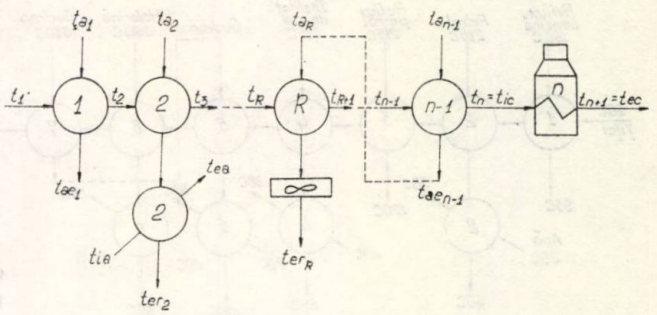


Fig. 2. Schema generală a trenului de încălzire a unui fluid.

cu 1. Avem în acest caz un tren de preîncălzire a unui singur fluid prin mai mulţi agenţi termici, caz a cărui optimizare prin programare dinamică a fost evidenţiată în numeroase lucrări. Cazul tipic examinat concret îl constituie circuitul de preîncălzire a ţiţeiului şi sistemul de răcire a produselor într-o instalaţie de DAV, care cuprinde: cuptorul tubular, schimbătoarele ţiţei-produse, ţiţei-refluxuri şi răcitoarele finale ale produselor cu aer sau cu apă.

Problema care se pune este de a stabili, pentru o schemă dată de fluxuri, dimensiunile aparatelor de transfer de căldură şi ale cuptorului tubular, astfel încît să se realizeze cu cheltuieli totale minime încălzirea ţiţeiului la temperatura necesară unei fracţionări prestabilite. Cheltuielile cuprind în principal consumul de combustibil, de utilităţi şi amortizarea investiţiilor. Creşterea de investiţie în aparate de schimb de căldură şi a consumului de energie pentru învingerea căderilor de presiune datorate măririi suprafeţei de transfer de căldură sînt asociate cu o reducere a consumului de combustibil ars în cuptor şi a investiţiei aferente cuptorului tubular.

În această lucrare, paralel cu determinarea schemei şi a parametrilor geometrici şi fizici corespunzători costului total minim, se calculează şi se urmăreşte evoluţia cursului de revenire al dolarului, pentru diferite niveluri de preîncălzire, exprimat prin raportul dintre cheltuielile nete pentru investiţiile suplimentare exprimate în lei/an şi între economiile rezultate din reducerea consumului de combustibil, direct şi utilităţi, exprimate în $/an.

Se consideră trenul de preîncălzire a ţiţeiului din figura 2 pentru cazul general. Fluidul care se preîncălzeşte intră în sistem cu temperatura t_1 şi iese cu temperatura t_{n+1} din treapta n. Agenţii termici intră cu temperaturile ta_1, $ta_2 \ldots ta_{n-1}$ şi se răcesc

Tabelul 1

PRINCIPALELE STUDII PRIVIND OPTIMIZAREA SCHEMELOR DE TRANSFER DE CĂLDURĂ [13]

Nr. crt.	Autorii studiului	Tipul fluxurilor în exemple	Prevedere divizare fluxuri	Reţea cu cicluri	Funcţia pentru costul investiţiei	Număr maxim de fluxuri rezolvate	Necesitate program pentru calculator	Tehnica de optimizare folosită
1	Hwa (1965)	lichide	nu	nu	$A^{1,0}$	fără exemplu	da	programare separabilă
2	Kesler şi Parker (1969)	lichide	nu	nu	$A^{1,0}$	6	da	programare liniară
3	Masso şi Rudd (1969)	lichide	nu	nu	$A^{0,6}$	7	da	euristic
4	Lee ş.a. (1970)	lichide	nu	nu	$A^{0,6}$	7	da	ramificare şi restricţii
5	Kobayashi s.a. (1971)	lichide	da	da	$A^{1,0}$	7	da	programare liniară iterativă
6	Nishida s.a. (1971)	lichide	da	da	$A^{0,6}$	9	da	algoritmic
7	Menzies şi Johnson (1972)	toate fazele	nu	nu	$A^{0,6}$	9	da	ramificare şi restricţii plus euristic
8	McGalliard şi Westerberg (1972)	lichide	nu	nu	$A^{0,6}$	6	da	căutare evolutivă cu restricţii
9	Pho şi Lapidus (1973)	lichide	nu	nu	$A^{0,6}$	10	da	căutare în arbore
10	Siirola (1974)	lichide, gaze;	nu	nu	$A^{0,6}$	13	da	căutare în arbore
11	Ponton şi Donaldson (1974)	lichide	nu	da	$A^{0,6}$	10	da	euristic plus ramificare şi restricţii
12	Rathore şi Powers (1975)	lichide	nu	da	$A^{0,6}$	4	da	căutare în arbore
13	Shah şi Westerberg (1975)	lichide	da	da	$A^{0,6}$	6	da	euristic şi evolutiv
14	Kelahan şi Gaddy (1976)	lichide	nu	nu	$A^{0,6}$	6	da	programare în întregi
15	Hohmann şi Lockhart (1976)	lichide	da	nu	$A^{0,6}$	8	da	euristic şi algoritmic
16	Nishida ş.a. (1977)	lichide	da	da	$A^{0,6}$	10	nu	algoritmic şi evolutiv

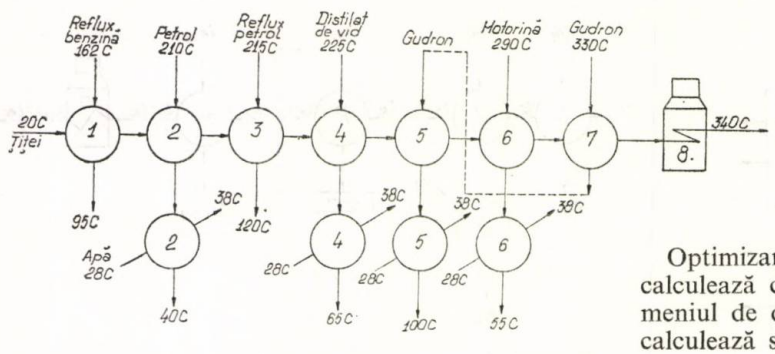


Fig. 3. Schema unui circuit de încălzire a țițeiului.

cedînd căldura fluxului rece pînă la temperaturile tae_1, $tae_2 \ldots tae_{n-1}$ și, în continuare, dacă este necesar, răcitoarelor cu apă sau cu aer pînă la temperaturile ter_1, $ter_2, \ldots ter_{n-1}$, impuse. Unele fluxuri fierbinți pot face de mai multe ori schimb de căldură cu fluxul rece (bucle, recirculări).

Determinarea schemei optime de preîncălzire pentru o temperatură t_{n-1} dată se reduce în ultimă instanță la determinarea nivelurilor optime de temperatură la care ajung fluidele după fiecare treaptă. Pentru simplificare se vor neglija cheltuielile cu consumul sporit de energie pentru învingerea căderilor de presiune suplimentare, datorită creșterii suprafețelor de transfer de căldură, deoarece reprezintă valori mici față de economiile realizate.

În figura 3 este redată schema pentru exemplul analizat în această lucrare, iar în tabelul 2 sînt înscrise principalele date de bază corespunzătoare.

Pentru o temperatură dată de ieșire din trenul de schimb de căldură (fig. 2), se determină schema optimă de preîncălzire rezolvînd următoarea problemă de programare dinamică:

$$Z = \min_{t_1, t_2, \ldots, t_n} \sum_{k=1}^{n} C_k(t) \tag{2}$$

cu condițiile de restricții;

$$\text{a)}\ t_{k-1} < t_k < \min\,(ta_{k-1},\ tae_k,\ t_{k+1}) \tag{3}$$

$$\text{b)}\ I^{t_k} = I^{t_{k-1}} - \frac{Ga_k}{G}\left(I_a^{ta_k} - I_a^{tae_k}\right) \tag{4}$$

$$\text{c)}\ F_t(t_k, t_{k+1}, ta_k, tae_k, Ns) \geqslant 0{,}8;\ Ns = 1, 2, \ldots, 6 \tag{5}$$

$$\text{d)}\ Q_1 + Q_2 + Q_3 + \ldots + Q_n = Q \tag{6}$$

$$\text{e)}\ Q_i \geqslant 0;\ i = 1, 2, \ldots, n \tag{7}$$

Restricțiile definesc pentru fiecare treaptă domeniile de variație a temperaturilor în procesul de optimizare.

Pentru fiecare stadiu k, costul total $C_k(t)$ este dat de unul sau mai mulți din termenii ecuației:

$$C_k(t) = (C_c + C_{ec} + C_{co}) + (C_s + C_{es}) + (C_{ra} + C_{ar}) + (C_r + C_{ev}) \tag{8}$$

În ecuația (8) cele 4 grupuri de termeni, puși în evidență de paranteze, corespund în ordinea dată celor 4 tipuri de echipamente luate în considerare într-o schemă generală: cuptor tubular, schimbătoare de căldură, răcitoare cu apă și cu aer.

Optimizarea începe cu stadiul n pentru care se calculează costurile $C_n(t)$ la valorile t_n date în domeniul de definiție corespunzător; în continuare, se calculează succesiv [16]:

$$\min_{t_{n-1}} (C_{n-1}(t) + C_n(t)) \tag{9}$$

$$\min_{t_{n-2}} \left(C_{n-2}(t) + \min_{t_{n-1}} (C_{n-1}(t) + C_n(t)) \right) \tag{10}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\min_{t_2} \Big((C_1(t) + C_2(t)) + \min_{t_3} (C_3(t) + \ldots + \min_{t_{n-1}} (C_{n-1}(t) + C_n(t)) \ldots) \Big) \tag{11}$$

Deoarece calculul cursului de revenire al dolarului presupune un raport între cheltuieli și economii, acest lucru se poate face definind o condiție inițială, luată ca bază. În acest caz, cunoscînd cheltuielile pentru temperatura de preîncălzire de bază, se va calcula cursul de revenire pentru diverse niveluri de preîncălzire a fluxului de țiței la temperatura de intrare în cuptor, t_{ic}. În acest scop, se admite că: a) cheltuielile suplimentare, cu excepția acelora provenind din consumul sporit de energie, se exprimă în lei/an; b) economiile de energie (combustibil) și cheltuielile de energie suplimentare se exprimă în $/an;

În consecință, pentru temperaturi de preîncălzire

$$t_{ic} \in [t_{ic\ \text{bază}},\ t_{ic\ \max}],$$

se determină:

$$CR = \frac{\Sigma \Delta C^I}{\Sigma \Delta C^E} \tag{12}$$

În continuare, se prezintă modul de calcul al principalelor costuri anuale aferente investițiilor în utilaje și consumurilor de energie.

Cuptorul tubular este ultima treaptă a trenului de preîncălzire a țițeiului, înainte de intrarea acestuia în coloana de fracționare. Din costul total anual s-au reținut, pentru simplificare, numai cota de amortizare a investiției și costul anual al energiilor consumate.

Dacă Y este numărul de ani necesari recuperării investiției inițiale I_c, iar i este fracția de dobîndă compusă, atunci cota anuală a investiției, C_c, va fi:

$$C_c = \frac{I_c}{PF} + 0{,}02 I_c \tag{13}$$

în care:

$$PF = \frac{(1+i)^Y - 1}{i(1+i)^Y} \tag{14}$$

Tabelul 2

DATE PENTRU TRENUL DE PREÎNCĂLZIRE REDAT ÎN FIGURA 3 ($t_{tc} = 240°C$)

Fluxul rece: $ti = 20°C$ $tic = 240°C$ $G = 280\,000$ kg/h
$K = 11,8$ $\delta = 0,865$ $t_{ia} = 28°C$ $t_{ea} = 38°C$.

Agenţii termici:

k_a	G_a	t_{ia}	t_{ea}	k_a	ρ_a	k_r	t_{er}
240	81 000	162	95	12,0	0,700	0	0
220	33 600	210	0	12,0	0,786	250	40
220	158 000	215	120	11,8	0,786	0	0
200	170 000	225	0	11,8	0,870	230	65
120	102 350	0	0	10,5	0,990	160	100
200	49 500	290	0	11,8	0,830	230	55
120	102 350	330	0	10,5	0,990	0	0

Investiţia iniţială I_c se calculează cu relaţia Colburn, în care unitatea de bază pentru cuptoare este sarcina termică utilă:

$$I_c = I_{bc}\left(\frac{Qu}{Qub}\right)^{n_c} \tag{15}$$

În ecuaţia (15), Q_{ub} şi I_{b_c} sînt date, iar Q_u se calculează cu ecuaţia:

$$Q_u = G\left[X_e I^v_{tcc} + (1 - X_e) I^l_{tcc} - X_i I^v_{tic} - (1 - x_i) I^l_{tic}\right] \tag{16}$$

Valorile variabilelor Q_{u_b}, I_{b_c} şi n_c pentru exemplul din figura 3 au fost obţinute din date de literatură şi din proiecte de cuptoare de tipuri similare.

Cheltuielile anuale cu combustibil ars în cuptor, C_{co}, scad pe măsură ce creşte temperatura fluidului la intrarea în cuptor, pentru o valoare dată a temperaturii la ieşirea din cuptor. Pentru un combustibil cu un preţ de C_{comb} şi un randament η al cuptorului:

$$C_{co} = \frac{8000 \cdot Q_u}{0,97 \cdot 10^7 \cdot \eta} \cdot C_{comb} \tag{17}$$

Aparatele de transfer de căldură pot fi schimbătoare de căldură şi răcitoare cu apă şi/sau cu aer. Pentru simplificare, se va lua în considerare cazul din figura 3, în care se prevăd schimbătoare şi răcitoare cu apă cu fascicul tubular.

Investiţia anuală pentru schimbătoare şi răcitoare se calculează cu ecuaţia:

$$C_s = \frac{I_s}{PF} + 0,02\ I_s \tag{18}$$

în care PF are aceeaşi semnificaţie ca în ecuaţia (13).

Investiţia iniţială Is se obţine din ecuaţia Colburn, unitatea de bază pentru schimbătoare fiind suprafaţa de transfer de căldură:

$$I_s = I_{bs}\left(\frac{A_s}{A_{bs}}\right)^{n_s} \tag{19}$$

Pentru aparate de transfer de căldură cu fascicul tubular, valoarea exponentului n_s din ecuaţia (19) a fost obţinută pe baza metodei descrise în [20] şi din date de costuri pentru aparate similare celor utilizate în schema din figura 3.

Suprafaţa de transfer de căldură se obţine cu ecuaţia:

$$As_k = \frac{Q_k}{k_k \cdot \Delta tmlc_k} \tag{20}$$

în care:

$$Q_k = G\left(I^{t}{}_{k-1} - I^{t}{}_{k}\right) = G_{ak}\left(I^{t}{}_{a}{}^{a}{}_{k} - I^{t}{}_{a}{}^{ae}{}_{k}\right) \tag{21}$$

$$\Delta tmlc_k = \Delta tmlc \cdot Ft_k(R,P) \tag{22}$$

$Ft_k(R,P)$ se calculează cu ecuaţii conform [19], iar coeficienţii generali de schimb de căldură k_k pentru fiecare stadiu se stabilesc din date de literatură sau pe baza experienţei proprii. Se menţionează că aceste valori urmează a fi verificate numai în cazul proiectării fiecărui aparat în parte. Optimizarea schemei de transfer de căldură se reia numai în cazul în care apar diferenţe prea mari între valorile estimate ale unor variabile şi cele obţinute în proiectarea aparaturii.

Programul de calcul pentru optimizarea prin programare dinamică a trenului de preîncălzire a unui fluid cu mai mulţi agenţi termici, deci cazul concret tratat, a fost scris în limbajul FORTRAN şi executat pe un calculator FELIX C-256. El cuprinde, în mare, programul principal şi un grup de subrutine care realizează calculul temperaturilor, entalpiilor, suprafeţelor de transfer de căldură, costului utilajelor, echipamentelor etc.

Pentru a se putea determina, într-un caz tipic concretizat prin datele din figura 3 şi tabelul 2, influenţa pe care o are gradul de recuperare a căldurii asupra principalelor costuri şi a costului total, precum şi pentru a se determina cursul de revenire, s-au stabilit schemele optime de preîncălzire pentru diverse temperaturi de intrare în cuptor. Tabelul 3 prezintă rezultatele obţinute pentru $t_{ic} = 240°C$, corespunzătoare datelor din tabelul 2. Pe baza unei serii de astfel de rezultate se obţin datele din tabelul 4, care evidenţiază, pentru diverse valori ale t_{ic}, variaţia suprafeţei totale a trenului de preîncălzire, a principalelor costuri şi a costului total, reprezentată grafic în figura 4. În tabelul 5 se scot în evidenţă cheltuielile suplimentare, ΔC^I, şi economiile obţinute, ΔC^E, pentru diverse temperaturi de referinţă, precum şi cursul de revenire, CR, pentru a se putea decide asupra soluţiei optime în cazul în care combustibilul

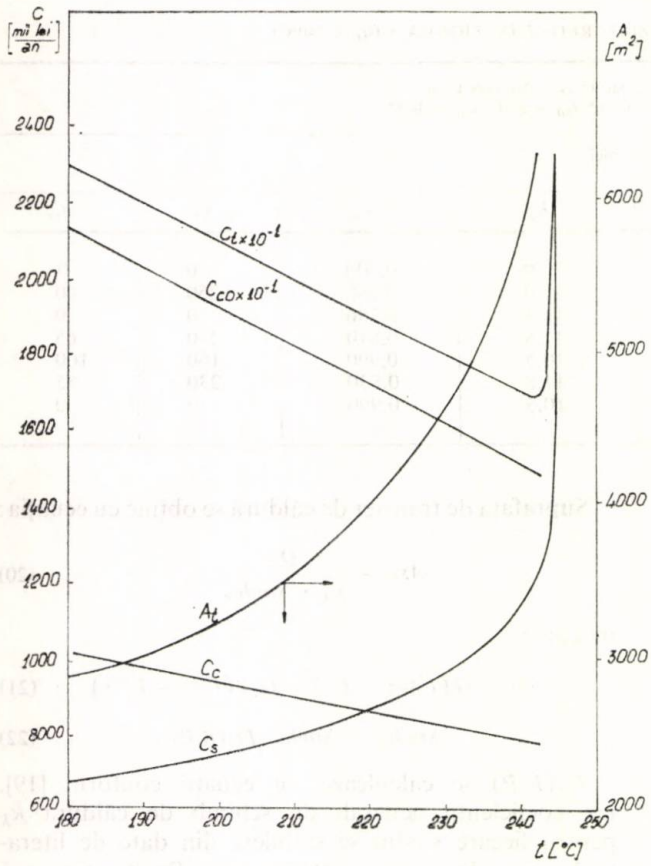


Fig. 4. Variaţia suprafeţei totale, A_t, a principalelor costuri şi a costului total, cu temperatura de intrare în cuptor.

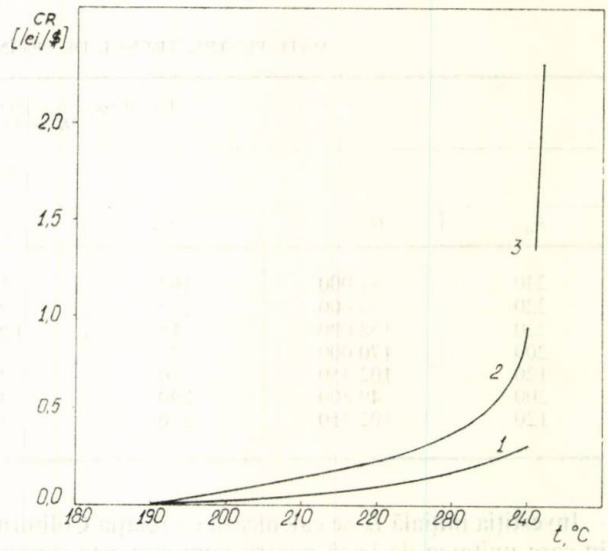


Fig. 5. Variaţia cursului de revenire (CR) cu temperatura de intrare în cuptor;
1-t_{ic} = 180°C; 2- t_{ic} — 10°C; 3-t_{ic} — 1°C

economisit este valorificat la preţurile pieţii; pe baza acestor valori se trasează graficul din figura 5.

Analiza atentă a datelor menţionate conduce la formularea unor concluzii interesante privind alegerea unei soluţii optimizate în proiectarea unui sistem de încălzire a unui fluid sau extinderea gradului de recuperare a căldurii într-o instalaţie existentă.

Se remarcă, în primul rînd, o creştere pronunţată a necesarului de suprafaţă de transfer de căldură în domeniul de temperaturi de preîncălzire pentru care diferenţele de temperatură între fluxurile calde şi reci sînt foarte mici, şi astfel restricţiile impuse de cel de-al doilea principiu al termodinamicii devin foarte severe. În consecinţă, costul trenului de preîncălzire va creşte brusc, tinzînd asimptotic spre infinit, pe un domeniu foarte îngust de variaţie a lui t . În figura 4 se vede că minimul costului total se obţine la valori ridicate de preîncălzire, apropiate de cele maxim posibile, ca urmare a creşterii masive pe care a suferit-o preţul ţiţeiului şi, deci, al combustibilului în ultimii ani.

Tabelul 3

TRENUL OPTIM DE PREÎNCĂLZIRE PENTRU ti_C = 240°C.

SCHIMBĂTOARE

k	t_i	t_e	N	Δt_m	ta_i	t_{ae}	A	F_t
1	20,0	46,3	1	89,8	162,0	95,0	158,7	1,0
2	46,3	65,5	1	72,1	210,0	83,4	165,2	0,9
3	65,5	129,4	2	64,2	215,0	120,0	670,0	0,9
4	129,4	175,6	2	30,6	225,0	153,2	1 231,7	0,9
5	175,6	191,6	2	25,7	238,5	189,3	891,7	1,0
6	191,6	208,9	2	29,8	290,0	200,3	515,0	0,9
7	208,9	240,0	2	51,7	330,0	238,5	917,1	1,0

RĂCITOARE

k	tai_r	tae_r	N	Δt_m	ta_i	ta_e	A	F_t
2	83,4	40,0	1	21,4	28	38	143,3	0,9
4	153,2	65,0	1	65,7	28	38	534,1	1,0
5	189,3	100,0	1	104'6	28	38	266,8	1,0
6	200,3	55,0	I	71,1	28	38	251,8	0,9

SUPRAFAŢA MINIMÂ TÒTALÂ = 5847 m².

Tabelul 4

PRINCIPALELE COSTURI ŞI COSTUL TOTAL (MII LEI/AN)

Nr. crt.	t_{i_c}, °C	A_{sc}, m²	Csc	A, m²	C_r	A_t, m²	C_c	C_{co}	C_t
1	180	1 377	340	1 521	330	2 898	1018	21 330	23 018
2	190	1 520	372	1 503	331	3 023	985	20 335	22 023
3	200	1 789	423	1 456	324	3 245	949	19 330	21 026
4	210	2 162	490	1 404	317	3 566	912	18 300	20 020
5	220	2 720	575	1 333	303	4 053	874	17 260	19 011
6	230	3 343	674	1 273	293	4 616	836	16 200	18 002
7	240	4 651	860	1 196	281	5 847	795	15 130	17 067
8	241	4 829	886	1 187	280	6 016	790	15 000	16 956
9	242	5 082	923	1 181	279	6 263	785	14 900	16 887

Tabelul 5

CURSUL DE REVENIRE (C_R) PENTRU DIVERSE VALORI ALE TEMPERATURII DE INTRARE ÎN CUPTOR

Nr. crt.	t_{i_c}, °C	$Cs+Cc$, mii lei / an	C^I, mii lei / an	C_{co}, mii $ / an	C^E, mii $ / an	CR, lei/ $
	Temperatura de referinţă: t_{i_c} = 180°C					
1	180	1 688	—	2 844	—	—
2	190	1 688	0	2 711	133	0,00
3	200	1 696	8	2 577	267	0,03
4	210	1 720	32	2 440	404	0,08
5	220	1 751	63	2 300	544	0,12
6	230	1 802	114	2 160	684	0,17
7	240	1 937	249	2 017	827	0,30
	Temperatura de referinţă: t_{i_c} —10°C					
1	180	1 688	—	2 844	—	—
2	190	1 688	0	2 711	133	0,00
3	200	1 696	8	2 577	134	0,06
4	210	1 720	24	2 440	137	0,17
5	220	1 751	31	2 300	140	0,22
6	230	1 802	51	2 160	140	0,36
7	240	1 937	135	2 017	143	0,94
	Temperatura de referinţă: t_{i_c} —1°C					
1	240	1 937	—	2 017	—	—
2	241	1 956	19	2 003	14	1,35
3	242	1 987	31	1 989	14	2,21

Ca urmare a creşterii accelerate a cheltuielilor în apropierea t_{ic} maxim, faţă de economiile realizate, cursul de revenire, CR, va înregistra de asemenea un salt. Calculul CR pentru diferite temperaturi de referinţă s-a făcut pentru a scoate mai bine în evidenţă faptul că pe măsură ce creşte temperatura de preîncălzire, cheltuielile aferente aceloraşi economii valutare cresc exponenţial.

În consecinţă, CR trebuie calculat pentru temperaturi de referinţă cît mai apropiate de temperatura de preîncălzire, pentru a evita investiţii suplimentare foarte mari în domeniul în care economiile realizate sînt foarte mici, chiar dacă CR calculat pentru o temperatură de referinţă, t_{ic}, mai mică are o valoare acceptabilă.

Aplicarea optimizării prin programare dinamică a unui tren de preîncălzire a ţiţeiului dintr-o mare instalaţie DAV din ţara noastră a permis mărirea capacităţii sistemului de încălzire cu circa 10%, producînd în acelaşi timp o economie anuală de combustibil în valoare de peste 1 mil. dolari.

Problema mai completă a recuperării energiei o reprezintă integrarea acesteia în optimizarea întregului sistem de proces tehnologic al unui mare ansamblu sau al unui combinat. Rathore [12] analizează problema optimizării sistemelor de fracţionare a amestecurilor multicomponente cu integrarea energiei. În acest caz se optimizează trenul de fracţionare prin programare dinamică, iar schema de transfer de căldură aferentă prin metoda „branch and bound" şi se scoate în evidenţă interacţiunea celor două subprobleme. Soluţia adoptată pentru sistemul de separare depinde adesea de costul operaţiilor de încălzire şi răcire, iar soluţia schemei de transfer de căldură depinde de disponibilitatea termică a fluxurilor. O combinare a metodelor de optimizare amintite rezolvă problema de separare cu integrarea energiei.

Simboluri

A — suprafaţa de transfer de căldură, m^2
C — costuri anuale, mii lei/an; mii $/an.
CR — cursul de revenire, lei $.
F — factorul de corecţie pentru Δt_{ml}, adimensional.
G — debitul de fluid, kg/h.
I — investiţia, lei; entalpia, kcal/kg.
i — fracţia de dobîndă compusă, adimensional.
K — factorul de caracterizare, adimensional.
k — coeficientul general de transfer de căldură, kcal/m^2. h. °C.
n — coeficient în ecuaţia Colburn.
N — numărul de aparate de transfer de căldură, adimensional.
PF — factorul de dobîndă compusă, adimensional.
P, R — factori definiţi prin ecuaţiile din [19]
Q — sarcina termică, kcal/h.
S — consumul de utilităţi, t/an.
t — temperatura, °C.
U — costul unitar al utilităţilor, lei/t.
x — fracţie greutate vaporizată, adimensional.
y — număr de ani pentru recuperarea investiţiei.
Z — funcţie obiectiv
δ — rata anuală de amortizare. an^{-1}.
ρ — densitatea fluidului, kg/m^3

Indici

A — aparate încălzire (răcire).
a — agent; apă
b — bază
c — cuptor; corectat
comb, co — combustibil.
E — economii.
e — ieşire; energie
i — intrare.
I — investiţii.
k — număr ordine.
l — logaritmic; lichid.
m — mediu
r — răcitor.
s — schimbător.
t — temperatură; total.
u — util; utilităţi.
v — ventilator, vapori.

Bibliografie

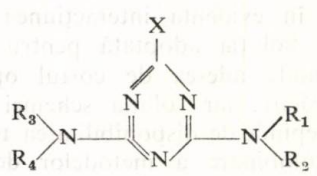
1. STOICA, A. FLORESCU, H. NICOARĂ, A., Aspecte ale relaţiei energie-chimie", Congresul Naţional de Chimie, 11—14 sept. 1978, Bucureşti.
2. PETERS, M. S., şi TIMMERHAUS, K. D., "Plant Design and Economics for Chemical Engineers", McGrow-Hill. New York, 1968.
3. PETERS, D. L., ş.a., Chem. Eng. mart. 1972.
4. KATELL, S. şi JONES, P. R., Chem. Eng. Progr., 15, nr. 4, 1970, p. 491.
5. AFGAN, N. N. şi SCHUNDLER, E. U. "Heat Exchangers: Design and Theory Sourcebook" McGraw-Hill, New York, 1974.
6. KOBAYASHI, S., UMEDA, T. şi ICHIKAWA, Chem. Eng. Sci. 26, 1971, p. 1367—1380.
7. CROWE, C. M. ş.a., "Chemical Plant Simulation", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1971.
8. WILDE, D. J. ,,Optimum Seeking Methods", Preutice-Hall, New-Jersey, 1964.
9. PHO, T. K. şi LAPIDUS, L., AIChe J. 19, nr. 6, 1973, p. 1182.
10. FRITH, J. F., ş.a., Hydroc. Proc., iul, 1973, p. 89.
11. HUANG, F. şi ELSHOUT, R., Oil Gas J., 2 feb. 1976, p. 65
12. RATHORE, R.N.S., şi POWERS, G. H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, nr. 2, 1975, p. 175.
13. NISHIDA, N., LIU, Y. A., şi LAPIDUS, L, AIChE J, ian. 1977, p. 77
14. BELIMAN, R.E. şi DREYFUS, S. E., ,,PROGRAMAREA DINAMICĂ APLICATĂ", Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.
15. NEMHAUSER, G.L. ,,Introduction to Dynamic Programming", John Wiley, New York, 1966.
16. SUCIU, G. C., ş.a. ,,Îmbunătăţirea performanţei energetice a unei instalaţii de D.A.V. a ţiţeiului", a IX-a Conferinţă internaţională de energetică industrială, 4—9 sept. 1978, Bucureşti.
17. SUCIU, G. C., Process Economics International, 1, nr. 3, 1980, p. 18—22.
18. KESLER, M. G. şi LEE, B. I., Hydroc. Proc., mart. 1976, p. 153.
19. SUCIU, G. C., şi DUMITRAŞCU, GH., Rev. Chim., 27, nr. 3, 1976, p. 215.
20. SMIGELSCHI, O., şi WOINAROSCHY, A., ,,Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.

Intrat în redacţie: 30. V. 1981

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A 2-CLOR-4-ALCHIL-AMINO-S-TIAZINEI
BREVET R.S.R. Nr. 67829

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 2-clor-4-alchilamino-s-triazinei, cu proprietăţi erbicide, avînd formula generală:



în care X este clor, R_1, R_2, R_3 şi R_4 sînt hidrogen, etil, *n*-propil, *i*-propil, *terţ*-butil.

Conform invenţiei se foloseşte ca mediu de reacţie fracţiunea de cetone de la distilarea lemnului cu intervalul de fierbere 55—65°C, purificată prin neutralizare şi distilare, iar ca acceptor de acid, soluţie apoasă de amoniac de concentraţie 5—25%, introdusă în raport stoichiometric faţă de a doua amină introdusă în reacţie la temperatura de 10—60°C, concomitent sau după introducerea acesteia în reacţie.

Aplicarea invenţiei aduce avantajul că permite obţinerea unor cloramino-s-triazine cu calităţi de erbicide selective şi cu proprietăţi fertilizante, printr-un procedeu simplu şi mai economic.

Dosar nr. 88744 Int. Cl²: C 07 D 251/50
Data înregistrării: 16.12.1976 Titular: Combinatul petrochimic-Piteşti
Data publicării: 10.11.1981

ADRIAN CUTCUTACHE
IOAN BELCEA
LEONARD BADEA

Modelarea bilanțurilor de energie termică ale sistemelor cu parametri variabili în timp*

C.Z. 66.012.34.

Lucrarea tratează descrierea unui model matematic pentru optimizarea bilanțurilor de energie termică ale unui sistem cu parametrii variabili în timp. Modelul se bazează pe conceptul că sistemul realizează, succesiv, în diferite perioade de timp, sau cu diferite probabilități, mai multe funcțiuni caracterizate prin parametrii tehnici și economici respectivi. Pentru exemplificare se prezintă o aplicație a modelului la un sistem constituit din două subsisteme interconectate prin fluxuri de energie termică funcționînd succesiv în trei perioade de timp cu parametrii diferiți.

The description of a mathematical model for optimizing the heat balance of a system with time varying parameters is made. The model is based on the concept that the system sequentially achieves several performances characterized by the respective technical and economical parameters, during certain spaces of time or with certain probabilities. An application of the model to a system consisting of two subsystems connected by heat streams is presented.

Статья содержит описание математической модели оптимизации тепловых балансов системы с переменными во времени параметрами. Модель основана на допушении о том, что система звыполняет последовательно, в разных периодах времени или с различной вероятностью, несколько функций, каждая из которых обладает своими технико — экономическими параметрами. В качестве примера описывается применение модели к системе, состоящей из двух подсистем, взаимосвязнных потоками тепловой энергии и работающей последовательно в трех периодах времени с отличающимися между собой параметрами.

Realizarea unor instalații tehnologice în condiții de funcționare variabile în timp impune realizarea unor sisteme eficiente pentru asigurarea energiei termice respective pe întreaga perioadă de funcționare a instalației.

În general, aceste sisteme se dimensionează calculînd bilanțul de energie termică separat pentru fiecare perioadă de timp care corespunde variației parametrilor tehnici și economici ai modelului respectiv și corelînd soluțiile parțiale corespunzător cazului cel mai defavorabil. Datorită caracterului subiectiv al corelării soluțiilor parțiale, soluția globală care se referă la întreaga perioadă de funcționare a sistemului poate fi diferită de cea optimă, chiar dacă soluțiile parțiale sînt optime. Consecința principală este realizarea unor sisteme cu rezerve nejustificate de capacități ale utilajelor și conductelor și ale surselor de energie termică provenite din exteriorul sistemului.

Sistemul cu parametrii variabili în timp are o comportare cibernetică. Variațiile în timp ale parametrilor dereglează funcționarea sistemului, și pentru a reveni la starea de funcționare eficientă este necesar să fie adaptat la noile condiții. Adaptarea se poate face cu ajutorul unei conexiuni inverse, reprezentată de un model matematic capabil să indice capacitățile surselor de energie care trebuie să fie prevăzute inițial.

În cadrul acestei lucrări se propune un model matematic pentru optimizarea bilanțului de energie termică al unui sistem cu parametrii variabili în timp care permite obținerea unei soluții globale concomitent cu obținerea soluțiilor parțiale respective.

Modelul se bazează pe un concept aplicat la modelarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor cu scop multiplu [1, 2].

Conform acestui concept sistemul pentru asigurarea energiei termice realizează succesiv, în diferite perioade de timp sau cu diferite probabilități, funcțiunile mai multor sisteme unifuncționale caracterizate prin parametrii tehnici și economici respectivi.

Se consideră că sistemul este constituit din subsisteme multifuncționale T,T' interconectate prin

* Lucrarea a fost prezentată la „Conferința națională de cibernetică", București, 1 — 3 octombrie 1981.

Ing. ADRIAN CUTCUTACHE și mat. IOAN BELCEA, Centrul de calcul al industriei chimice — București.
Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

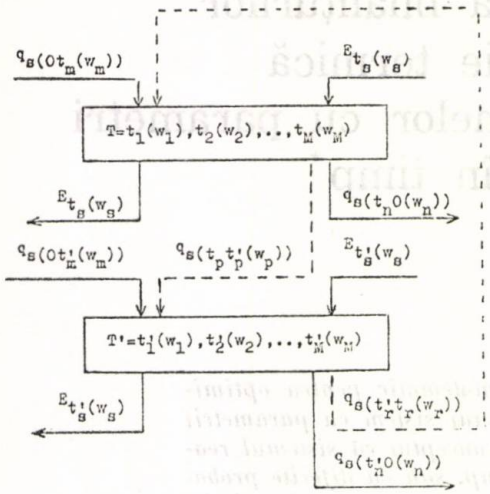


Fig. 1. Sistem pentru asigurarea succesivă a energiilor termice $E_{t_s}(w_s)$, $E_{t'_s}(w_s)$.

T,T' — subsistem care poate realiza succesiv funcțiunile subsistemelor unifuncționale $t_1(w_1)$, $t_2(w_2)$, ..., $t_M(w_M)$, respectiv $t'_1(w_1)$, $t'_2(w_2)$, ..., $t'_M(w_M)$.

fluxurile de energie termică ale fluxurilor de materiale (fig. 1).

Fiecare subsistem multifuncțional T,T' poate realiza succesiv funcțiunile subsistemelor unifuncționale $t(w)$ care corespund constructiv și funcțional. t se referă la numărul subsistemului unifuncțional și w — la funcțiunea acestuia pe o perioadă de timp.

Subsistemul T asigură succesiv energia termică $E_{t(w)}$.

În subsistem intră cantitățile de agent termic $q_{s(Ot_m(w_m))}$ și $q_{s(t'_r t_r(w_r))}$ care provin din exteriorul sistemului, respectiv de la un alt subsistem T'.

Din subsistem ies cantitățile de agent termic $q_{s(t_n O(w_n))}$ și $q_{s(t_p t'_p(w_p))}$ care sînt distribuite în exteriorul sistemului, respectiv la un alt subsistem T'.

Modelul matematic general pentru optimizarea bilanțului de energie termică al sistemului este constituit din funcția obiectiv:

$$F_b\,(\text{opt}) = \max \left\{ \sum_w P_w \left[\sum_s \sum_{t=1}^{M} v_{qs(t0(w))}\, u_{s(t0(w))}\, q_{s(t0(w))} - \right.\right.$$

$$- \sum_s \sum_{t=1}^{M} \sum_{t'=1}^{M} v'_{qs(tt'(w))}\, u_{s(tt'(w))}\, q_{s(tt'(w))} -$$

$$- \sum_s \sum_{t=1}^{M} v_{qs(0t(w))}\, u_{s(0t(w))}\, q_{s(0t(w))} -$$

$$- \sum_{T=1}^{M} v'_{Q^0 OT}\, Q^0_{OT} \left(Q_{OT}/Q^0_{OT}\right)^{a_{OT}} -$$

$$\left. \left. - \sum_{T=1}^{M} v'_{Q^0 T}\, Q^0_T \left(Q_T/Q^0_T\right)^{a_T} \right] \right\} \qquad (1.1)$$

$s = A', B', \ldots, W'$

$w = A, B, \ldots, W$

$t \neq t'$

și restricțiile:

$$Q_{t(w)} = \sum_s u_{s(Ot(w))}\, q_{s(Ot(w))} + \sum_s \sum_{t'=1}^{M} u_{s(t't(w))}\, q_{s(t't(w))} -$$

$$- \sum_s \sum_{t'=1}^{M} u_{s(tt'(w))}\, q_{s(tt'(w))} - \sum_s u_{s(tO(w))}\, q_{s(tO(w))} \qquad (1.2)$$

$$Q_{t(w)} = E_{t(w)} \qquad (1.3)$$

$$E_{t(w)} = \text{constant} \qquad (1.4)$$

$$\sum_s q_{s(Ot(w))} + \sum_s \sum_{t'=1}^{M} q_{s(t't(w))} = \sum_s q_{s(tO(w))} +$$

$$+ \sum_s \sum_{t'=1}^{M} q_{s(tt'(w))} \qquad (1.5)$$

$$Q_{OT} \geqslant \sum_s u_{s(Ot(w))}\, q_{s(Ot(w))} \qquad (1.6)$$

$s = A', B', \ldots, W'$

$w = A, B, \ldots, W$

$t \neq t'$

unde:

$q_{s(Ot(w))}$, $q_{s(t't(w))}$ este cantitatea agentului termic s care intră în subsistemul unifuncțional $t(w)$ și provine din exteriorul sistemului, respectiv de la subsistemul unifuncțional $t'(w)$;

$q_{s(tO(w))}$, $q_s(tt'(w))$ — cantitatea agentului termic s care iese din subsistemul unifuncțional $t(w)$ și este distribuită în exteriorul sistemului, respectiv la subsistemul unifuncțional $t'(w)$;

Q_T — cantitatea maximă de energie termică $Q_{t(w)}$ care este transferată în subsistemul T;

Q^0_T — cantitatea de referință a energiei termice care este transferată în subsistemul T;

Q_{OT} — cantitatea maximă de energie termică provenită din exteriorul sistemului care este transferată în subsistemul T;

Q^0_{OT} — cantitatea de referință a energiei termice provenită din exteriorul sistemului care este transferată în subsistemul T;

$E_{t(w)}$ — cantitatea de energie termică necesară în subsistemul unifuncțional $t(w)$;

$u_{s(Ot(w))}$, $u_{s(t't(w))}$, $u_{s(tO(w))}$, $u_{s(tt'(w))}$ — entalpia unității de, cantitate a agentului termic $q_{s(Ot(w))}$ respectiv $q_{s(t't(w))}$, $q_{s(tO(w))}$, $q_{s(tt'w))}$;

$v_{qs(tO(w))}$, $v_{qs(Ot(w))}$ — prețul de vînzare a unității de cantitate de energie termică $u_{s(tO(w))} \cdot q_{s(tO(w))}$, respectiv $u_{s(Ot(w))} \cdot q_{s(Ot(w))}$;

$v'_{Q^0 OT}$ — cheltuielile de operare, inclusiv costurile pentru amortizare a sursei de energie termică provenită din exteriorul sistemului raportate la unitatea cantității de energie termică Q^0_{OT};

$v'_{Q^0 T}$ — cheltuielile de operare inclusiv costurile pentru amortizare în subsistemul T a unității cantității de energie termică Q^0_T;

$v'_{qs(tt'(w))}$ — cheltuielile de operare inclusiv costurile pentru amortizare necesare pentru transportul între subsistemele unifuncționale $t(w)$ și $t'(w)$ a unității cantității $q_{s(tt'(w))}$;

a_T, a_{OT} — coeficientul de ridicare la scară a costurilor de operare pentru cantitatea de referință Q^0_T, respectiv Q^0_{OT};

P_w — probabilitatea de realizare a perioadei de funcționare w a sistemului;

F_b(opt) — beneficiul maxim al sistemului.

Indicele w se referă la funcționarea sistemului pe o anumită perioadă de timp care corespunde realizării unei anumite funcțiuni.

Funcția obiectiv (1.1) reprezintă beneficiul sistemului exprimat ca diferența dintre valoarea energiei termice distribuită în exterior și cheltuielile pentru cumpărarea energiei termice provenită din exterior, transportul energiei termice secundare între subsisteme, operarea subsistemelor și operarea surselor de energie termică provenite din exterior (inclusiv costurile pentru amortizarea echipamentelor).

Funcția obiectiv poate reprezenta suma minimă a cheltuielilor de fabricație. În acest caz dispare primul termen din partea dreaptă a relației (1.1), ceilalți termeni au semnul plus și funcția obiectiv se minimizează.

Restricțiile (1.2) — (1.4) reprezintă bilanțul de energie termică pentru fiecare subsistem unifuncțional $t(w)$. Prin convenție, în aceste restricții se atribuie semnul plus cantităților de energie ale agenților termici care intră în subsistem și semnul minus cantităților de energie ale agenților termici care ies din acesta [3].

Restricțiile (1.5) reprezintă bilanțul de materiale al agenților pentru fiecare subsistem unifuncțional $t(w)$.

Restricția (1.6) reprezintă condiția ca valoarea cantității totale de energie termică transferată în subsistemul multifuncțional T să fie cel puțin egală cu valoarea energiei termice transferate în fiecare subsistem unifuncțional $t''(w)$ a cărei funcțiune este realizată în subsistemul T, respectiv condiția ca valoarea cantității totale a energiei termice provenite din exteriorul sistemului care alimentează subsistemul T să fie cel puțin egală cu valoarea energiei termice provenite din exteriorul sistemului care alimentează oricare subsistem unifuncțional $t''(w)$. Aceste condiții asigură funcționarea sistemului atunci cînd parametrii sistemului variază în timp.

Conform relațiilor (1.3), (1.4) și (1.5) rezultă că:

$$\sum_{T=1}^{M} v'_{Q^0T} Q^0_T \left(Q_T/Q^0_T\right)^{a_T} = \text{constant}$$

Ultimul termen al relației (1.1) imprimă problemei un caracter neliniar.

Coeficienții a_T și a_{OT} se determină pe baze statistice. Pentru subsistemele care asigură energia termică în instalațiile chimice se consideră de obicei $a_T, a_{OT} = 0{,}7$.

Exemplu. Un sistem constituit din subsistemele 1 și 2 interconectate prin fluxuri de energie termică trebuie să asigure succesiv, în trei perioade de timp,

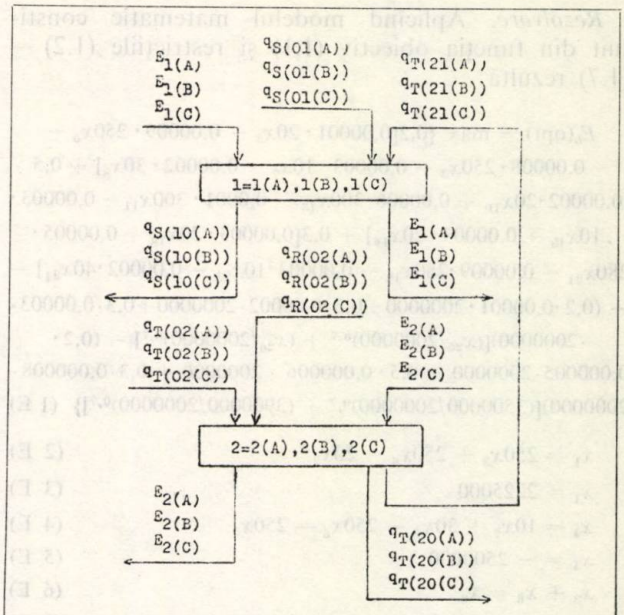


Fig. 2. Sistem pentru asigurarea succesivă a energiilor termice ($E_{1(A)}$, $E_{2(A)}$), ($E_{1(B)}$, $E_{2(B)}$), ($E_{1(C)}$, $E_{2(C)}$).
1, 2 — subsistem care poate realiza succesiv funcțiunile subsistemelor unifuncționale $1(A)$, $1(B)$, $1(C)$, respectiv $2(A)$, $2(B)$, $2(C)$

energia termică ($E_{1(A)}$, $E_{2(A)}$), ($E_{1(B)}$, $E_{2(B)}$), ($E_1(C)$, $E_2(C)$) în condițiile variației parametrilor conform datelor din tabelul 1 (fig. 2).

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR SISTEMULUI CARE REALIZEAZĂ SUCCESIV FUNCȚIUNILE w.

w	A	B	C
P_w	0,2	0,5	0,3
$E_{2(w)}$ (kcal/h)	2225000	2600000	3500000
$E_{2(w)}$ (kcal/h)	−2500000	−2200000	−3900000
$u_{S(01(w))}$ (kcal/kg)	250	300	280
$u_{S(10(w))}$ (kcal/kg)	20	20	20
$u_{T(21(w))}$ (kcal/kg)	250	300	280
$u_{T(20(w))}$ (kcal/kg)	250	300	280
$u_{R(02(w))}$ (kcal/kg)	10	10	10
$u_{T(02(w))}$ (kcal/kg)	30	20	40
$v_{qS(01(w))}$ (lei/kcal)	0,00008	0,00010	0,00009
$v_{qR(02(w))}$ (lei/kcal)	0,00003	0,00003	0,00003
$v_{qT(02(w))}$ (lei/kcal)	0,00002	0,00003	0,00002
$v_{qS(10(w))}$ (lei/kcal)	0,00001	0,00002	0,00003
$v_{qT(20(w))}$ (lei/kcal)	0,00009	0,00006	0,00005
v'_{Qo_1}, v'_{Qo_2} (lei/ckal)	0,000005	0,000006	0,000008
$v'_{Qo_{01}}, v'_{Qo_{02}}$ (lei/ckal)	0,00001	0,00002	0,00003
Q^0_1, Q^0_2 (kcal/h)	2000000	2000000	2000000
Q'_{01}, Q'_{02} (kcal/h)	2000000	2000000	2000000
$v'_{qS(21(w))}$ (lei/kcal)	0	0	0
a_T, a_{OT}	0,7	0,7	0,7

Să se determine bilanțul optim de energie termică al sistemului avînd în vedere criteriul maximizării beneficiului sistemului pe întreaga perioadă de funcționare a acestuia.

Rezolvare. Aplicînd modelul matematic constituit din funcţia obiectiv (1.1) şi restricţiile (1.2) — (1.7) rezultă:

$$F_b(\text{opt}) = \max \{0{,}2[0{,}00001 \cdot 20x_2 + 0{,}00009 \cdot 250x_5 - 0{,}00008 \cdot 250x_3 - 0{,}00003 \cdot 10x_7 - 0{,}00002 \cdot 30x_8] + 0{,}5[0{,}00002 \cdot 20x_{10} + 0{,}00006 \cdot 300x_{13} - 0{,}0001 \cdot 300x_{11} - 0{,}00003 \cdot 10x_{15} - 0{,}00003 \cdot 20x_{16}] + 0{,}3[0{,}00003 \cdot 20x_{18} + 0{,}00005 \cdot 280x_{21} - 0{,}00009 \cdot 280x_{19} - 0{,}00003 \cdot 10x_{23} - 0{,}00002 \cdot 40x_{24}] - (0{,}2 \cdot 0{,}00001 \cdot 2000000 + 0{,}5 \cdot 0{,}00002 \cdot 2000000 + 0{,}3 \cdot 0{,}00003 \cdot 2000000)[(x_{25}/2000000)^{0{,}7} + (x_{26}/2000000)^{0{,}7}] - (0{,}2 \cdot 0{,}000005 \cdot 2000000 + 0{,}5 \cdot 0{,}000006 \cdot 2000000 + 0{,}3 \cdot 0{,}000008 \cdot 2000000)[(3500000/2000000)^{0{,}7} + (3900000/2000000)^{0{,}7}]\} \quad (1\text{ E})$$

$$x_1 = 250x_3 + 250x_6 - 20x_2 \quad (2\text{ E})$$

$$x_1 = 2225000 \quad (3\text{ E})$$

$$x_4 = 10x_7 + 30x_8 - 250x_6 - 250x_5 \quad (4\text{ E})$$

$$x_4 = -2500000 \quad (5\text{ E})$$

$$x_3 + x_6 = x_2 \quad (6\text{ E})$$

$$x_7 + x_8 = x_6 + x_5 \quad (7\text{ E})$$

$$x_9 = 300x_{11} + 300x_{14} - 20x_{10} \quad (8\text{ E})$$

$$x_9 = 2600000 \quad (9\text{ E})$$

$$x_{12} = 10x_{15} + 20x_{16} - 300x_{14} - 300x_{13} \quad (10\text{ E})$$

$$x_{12} = -2200000 \quad (11\text{ E})$$

$$x_{11} + x_{14} = x_{10} \quad (12\text{ E})$$

$$x_{15} + x_{16} = x_{14} + x_{13} \quad (13\text{ E})$$

$$x_{17} = 280x_{19} + 280x_{22} - 20x_{18} \quad (14\text{ E})$$

$$x_{17} = 3500000 \quad (15\text{ E})$$

$$x_{20} = 10x_{23} + 40x_{24} - 280x_{22} - 280x_{21} \quad (16\text{ E})$$

$$x_{20} = -3900000 \quad (17\text{ E})$$

$$x_{19} + x_{22} = x_{18} \quad (18\text{ E})$$

$$x_{23} + x_{24} = x_{22} + x_{21} \quad (19\text{ E})$$

$$x_{25} \geqslant 250x_3 \quad (20\text{ E})$$

$$x_{25} \geqslant 300x_{11} \quad (21\text{ E})$$

$$x_{25} \geqslant 280x_{19} \quad (22\text{ E})$$

$$x_{26} \geqslant 10x_7 + 30x_8 \quad (23\text{ E})$$

$$x_{26} \geqslant 10x_{15} + 20x_{16} \quad (24\text{ E})$$

$$x_{26} \geqslant 10x_{23} + 40x_{24} \quad (25\text{ E})$$

unde:

$x_1 = Q_{1(A)}$, $x_2 = q_{S(10(A))}$, $x_3 = q_{S(01(A))}$, $x_4 = Q_{2(A)}$, $x_5 = q_{T(20(A))}$, $x_6 = q_{T(21(A))}$, $x_7 = q_{R(02(A))}$, $x_8 = q_{T(02(A))}$, $x_9 = Q_{1(B)}$, $x_{10} = q_{S(10(B))}$, $x_{11} = q_{S(01(B))}$, $x_{12} = Q_{2(B)}$, $x_{13} = q_{T(20(B))}$, $x_{14} = q_{T(21(B))}$, $x_{15} = q_{R(02(B))}$, $x_{16} = q_{T(02(B))}$, $x_{17} = Q_{1(C)}$, $x_{18} = q_{S(10(C))}$, $x_{19} = q_{S(01(C))}$ $x_{20} = Q_{2(C)}$, $x_{21} = q_{T(20(C))}$, $x_{22} = q_{T(21(C))}$ $x_{23} = q_{R(02(C))}$ $x_{24} = q_{T(02(C))}$, $x_{25} = Q_{01}$, $x_{26} = Q_{02}$.

Modelul a fost rezolvat cu ajutorul unui algoritm bazat pe descompunerea problemei neliniare în mai multe probleme liniare, care se rezolvă succesiv cu un algoritm bazat pe metoda Simplex [4].

Soluţia modelului este:

$x_1 = 2225000$; $x_2 = 9673{,}9$; $x_3 = 1714{,}3$; $x_4 = 2500000$; $x_5 = 3404{,}0$; $x_6 = 7959{,}6$; $x_7 = 0$; $x_8 = 11363{,}6$; $x_9 = 2600000$; $x_{10} = 9285{,}7$; $x_{11} = 1428{,}6$; $x_{12} = 2200000$; $x_{13} = 0$; $x_{14} = 7857{,}1$; $x_{15} = 0$; $x_{16} = 7857{,}1$; $x_{17} = 3500000$; $x_{18} = 13461{,}5$; $x_{19} = 0$; $x_{20} = 3900000$; $x_{21} = 2788{,}5$; $x_{22} = 13461{,}5$; $x_{23} = 0$; $x_{24} = 16250{,}0$; $x_{25} = 428571{,}4$; $x_{26} = 650000$;

$F_b(\text{opt}) = -51{,}4$ lei/h

Valorile necunoscutelor x_1, x_4, x_9, x_{12}, x_{17}, x_{20}, x_{25} şi x_{26} sînt în kcal/h. Valorile celorlalte necunoscute sînt în kg/h.

Soluţia arată că pentru ca sistemul să funcţioneze optim în condiţiile variaţiei în timp a parametrilor este necesar ca sursele de energie termică să fie astfel dimensionate încît să asigure subsistemelor 1 şi 2 cantităţile de energie termică provenite din exteriorul sistemului $Q_{01} = 428571{,}4$ şi $Q_{02} = 650000$ kcal/h.

Bibliografie

1. BADEA, L., Rev. Chim., 29, 1978, p. 427.
2. BADEA, L., „Optimization of the Structure of a Multipurpose Chemical System". In: LAINIOTIS, D.G., TZANNES, N.S., (Editors), Applications of Information and Control Systems, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, 1980, p. 433.
3. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., 25, 1974, p. 711.
4. BELCEA, I., Rev. Chim., 30, 1979, p. 57.

Intrat în redacţie 10.XII.1981

recenzie

I. G. MURGULESCU şi J. PĂUN: **Introducere în chimia fizică. Vol. I, 3: Nucleul atomic, reacţii nucleare, particule elementare.** Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti 1982, 600 pag.

În continuarea volumelor I,1 şi I,2, lucrarea de faţă are ca obiect prezentarea unor probleme generale ale structurii materiei la nivel nuclear şi subnuclear, datorită atît importanţei deosebite a acestora, cît şi implicaţiilor pe care le au, în anumite cazuri, în fenomenele chimice. Volumul este constituit din trei secţiuni: structura nucleului atomic, reacţii nucleare şi particule elementare.

În cadrul primei secţiuni, după o expunere succintă a radio-activităţii naturale şi artificiale, se discută structura protono-neutronică a nucleului atomic, momentele electrice şi magnetice nucleare, proprietăţile forţelor nucleare, modelele de structură nucleară (modelul gazului Fermi, modelul straturilor nucleare şi modelul generalizat) şi teoriile dezintegrărilor nucleare (dezintegrarea alfa, dezintegrarea beta, radiaţia gamma, izomeria nucleară, absorbţia şi împrăştierea la rezonanţă a radiaţiilor gamma, Efectul Mössbauer).

În secţiunea a doua sînt prezentate mai întîi unele consideraţii generale asupra reacţiilor nucleare, ca exemplu: clasificarea reacţiilor nucleare, legile de conservare, energia de reacţie şi secţiunea eficace de reacţie. Sînt discutate apoi principalele teorii ale reacţiilor nucleare: teoria nucleului compus (teoria dispersiei, teoria statistică), teoria interacţiei directe, modelul optic şi reacţiile fotonucleare. Este scoasă în evidenţă legătura dintre structura nucleară şi mecanismul reacţiilor nucleare.

Ultima secţiune este consacrată particulelor elementare şi are scopul de a clarifica rolul acestora în modul de organizare a materiei la nivel subnuclear. După unele consideraţii generale, sînt discutate tipurile de intereacţii la care participă particulele elementare, criteriile de clasificare a acestora, modelul de producere şi proprietăţile principale.

Cartea se adresează studenţilor şi cadrelor didactice din unităţile de învăţămînt superior cu profil chimic sau înrudit, personalului de cercetare ştiinţifică din institute şi din producţie.

D. MARCHIDAN

ANDREI BANDI
MARIA MAVRODIN-TĂRĂBÎC
IOANA ONACA

Elaborarea și caracterizarea structural-electrochimică a unor electrozi poroși utilizați în pile de combustie

C.Z. 621.352.6:

Se prezintă principiul de funcționare a pilelor de combustie și se discută avantajele acestora în comparație cu sursele convenționale de curent. Sînt prezentate de asemenea principalele rezultate obținute în realizarea și caracterizarea electrozilor poroși de oxigen (aer) și de metanol destinați pilelor zinc—oxigen și metanol—aer în mediu alcalin. S-au studiat factorii ce contribuie la obținerea electrozilor poroși cu performanțe electrochimice superioare, evidențiind rolul structurii poroase, al diverșilor electrocatalizatori și al mediului electrolitic.

The functioning principles of the fuel cells are presented and their advantages are discussed as against the conventional power sources. The main results obtained in the realization and characterization of the porous oxygen (air) and methanol electrodes designed for zinc-oxygen and methanol-air cells in alkali medium are given. The factors which contribute to the obtention of high electrochemical performance porous electrodes were studied, pointing out the role of the porous structure, of various electrocatalysts and of the electrolytic medium.

Описывается принцип работы топливных элементов и обсуждаются их преимущество по сравнению с конвенциональными источниками тока. Представлены, также, главные результаты, полученные при разработке и характеристике пористых кислородных (воздушных)-метанольных электродов, предназначенных для элементов цинк-кислород и метанол — воздух в щелочной среде. Были изучены факторы, способствующие получению пористых электродов с высокими электрохимическими показателями. Подчеркивается роль пористой структуры, различных электрокатализаторов и электролитической среды.

Ideea pilelor de combustie datează încă din secolul trecut (Grove, Davy), dar despre o dezvoltare mai însemnată se poate vorbi doar în ultimii 20 de ani ai secolului nostru. Realizarea pilelor de combustie, în majoritatea cazurilor, este legată de obținerea și studiul electrozilor poroși [1—7], întrucît cei mai mulți combustibili se oxidează la anod cu viteză de reacție foarte mică (curenți de schimb de ordinul a $10^{-6} - 10^{-8}$ A/cm^2) [8, 9], ceea ce înseamnă curent foarte mic. Situația nu este mai bună nici la reducerea oxigenului la catod, unde curenții de schimb sînt de circa $10^{-9} - 10^{-11}$ A/cm^2.

În lucrările efectuate în cadrul laboratorului de electrochimie din Centrul de chimie fizică, autorii s-au ocupat de elaborarea unor electrozi trifazici (de gaz), de putere, din argint, nichel și oxid de nichel dopat cu oxid de litiu, destinați pilelor $Zn—O_2$ și $H_2—O_2$ (electrolit KOH), și a unor electrozi bifazici, pentru electrooxidarea anodică a metanolului, tot în mediu alcalin. Aceste ultime lucrări s-au finalizat prin realizarea unui model experimental de pilă metanol—aer, în care catodul de aer, de „respirație", a fost confecționat din cărbune activ și teflon, cu strat de baraj din folie de teflon.

În cele ce urmează vor fi redate cîteva rezultate experimentale mai importante.

Dr. chim. ANDREI BANDI, dr. chim. MARIA MAVRODIN-TĂRĂBÎC și chim. IOANA ONACA, ICECHIM — București. Centrul de chimie fizică.

Electrozi trifazici (de gaz)

1. *Catozi*

a. Electrozi de gaz din argint

În scopul realizării unor electrozi trifazici (de gaz) cu performanțe superioare în reacția de reducere a oxigenului în mediu de KOH — electrozi care să poată fi utilizați cu o bună eficiență drept catozi în pile $Zn/KOH/O_2$ și în pile de combustie $H_2—O_2$ — în laborator s-a preparat următoarea serie de *electrozi de gaz din argint* [10—15] (s-a ales argintul pentru că este foarte bun catalizator al reacției de reducere a oxigenului), cu structură diferită:

Tabelul 1

DATE PRIVIND CONDIȚIILE DE REALIZARE A UNOR ELECTROZI DE GAZ DIN ARGINT CU PERFORMANȚE SUPERIOARE

Nr.	Compoziția amestecului inițial de pulberi			Condiții de realizare		Performanțe realizate în pile zinc—oxigen	
	Ag_2CO_3 sub 5μ, %	NH_4HCO_3 40—60μ, %	NH_4HCO_3 60—80μ, %	presiune de comprimare, kgf/cm²	temperatură de sinterizare, °C	densitate de curent, mA/cm²	densitate de putere, mW/cm²
1	75	6,25	18,75	1 000	400	424,1	260,8
2	75	6,25	18,75	1 200	400	409,3	268,0
3	75	12,5	12,5	1 000	400	406,6	247,9
4	75	12,5	12,5	1 000	420	387,1	232,2
5	75	18,75	6,25	800	400	380,3	238,6
6	75	18,75	6,25	1 000	400	410,0	252,1

Tabelul 2

CARACTERISTICILE ELECTRICE * ALE PILEI ZINC-OXIGEN CU CATOD DIN OXID DE NICHEL ACTIVAT CU OXID DE LITIU, LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura de lucru, °C	E_r, mV	E_i, mV	R, Ω	I, mA/cm²	P, Wm/cm²	E, mV	γ electric, %
150	1 215	1 450	2,7	225	137	608	83,7
180	1 220	1 455	1,8	368	218	558	83,8
200	1 240	1 460	1,66	373	231	621	85,0

* E_r — tensiune reală; E_i — tensiune la $i = 0$; R — rezistență de polarizare; I — intensitate de curent medie; $P = I^2 \cdot R$; $E = E_r - RI$; $\gamma = \frac{E_r}{E_i} \cdot 100$

— electrozi cu structură homeoporoasă, de tip MSK (Monoskelet catalyst), cu pori mici (din carbonat de argint);

— electrozi cu structură homeoporoasă, de tip MSK, cu pori mari (din oxid de argint și bicarbonat de amoniu);

— electrozi cu structură bidispersă, de tip DSK (Doppelskelet-catalyst), din carbonat de argint și bicarbonat de amoniu, în diferite proporții și de diferite granulații.

Electrozii au fost realizați prin presarea amestecului inițial de pulberi, cu granulație controlată, și prin sinterizarea electrozilor obținuți în atmosferă de hidrogen.

Pentru stabilirea parametrilor optimi de lucru, presiunea de comprimare a fost variată între 800 și 1 500 kgf/cm², iar temperatura de sinterizare între 350 și 450°C.

Corelînd diferitele structuri realizate cu eficiența lor electrochimică, determinată prin studiul curbelor de polarizare $\eta_i - i$, s-a tras concluzia că structura cea mai favorabilă este cea bidispersă de tip DSK. Performanțele superioare ale electrozilor de tip DSK se datoresc prezenței în electrod a unor pori cu rază mare, în care este localizată zona trifazică de reacție și a unor pori mici, care asigură alimentarea zonei de reacție cu electrolit, precum și eliminarea produselor de reacție.

Strînsa interdependență dintre efectele variației celor trei parametri importanți ce intervin în realizarea electrozilor (compoziția granulometrică a amestecului, presiunea de comprimare și temperatura de sinterizare) a condus la stabilirea a șase variante optime de preparare (tabelul 1), caracterizate prin aceea că duc la obținerea unor electrozi de gaz din argint care, folosiți drept catozi în pile de laborator $Zn/KOH/O_2$, au prezentat densități medii de curent mai mari de 380 mA/cm² [16].

Se menționează că performanțele prezentate în tabelul 1 s-au obținut lucrînd la valori optime ale parametrilor de funcționare a electrozilor în pile, determinate prin trasarea curbelor de polarizare $\eta_i - i$, la suprapresiuni de alimentare cu oxigen cuprinse între 200 și 600 mm Hg, la temperaturi cuprinse între 20 și 70°C și la concentrații ale electrolitului variind între 2 și 9 N.

b. Electrozi de gaz din oxid de nichel activat cu litiu

În afară de catozii trifazici din argint, în laborator s-au realizat, pentru reacția de reducere a oxigenului în mediu de KOH, și o serie de *electrozi trifazici din oxid de nichel activat cu oxid de litiu*, eficienți mai ales în pilele de temperatură medie.

Dintre multiplele variante de lucru aplicate s-a evidențiat ca superioară metoda de preparare a electrozilor prin presarea, la 830 kgf/cm², și sinterizarea la 800°C, în atmosferă oxidantă, a unui amestec omogen de pulberi format din 25% nichel pulbere, 50% carbonat de nichel și 25% acetat de nichel. Oxidul de litiu s-a introdus prin impregnare.

În scopul studierii posibilităților de utilizare a electrozilor de gaz din oxid de nichel activat cu oxid

de litiu, s-au realizat în laborator pile de tip Zn/KOH/O_2 cu următoarele caracteristici:

— catozi, electrozi de gaz din oxid de nichel activat cu oxid de litiu, alimentați cu oxigen la suprapresiunea optimă caracteristică fiecărui tip de electrod;

— anod de zinc (puritate 99,9%);

— electrolit, soluție de KOH 12 N, la temperaturi cuprinse între 150 și 200°C.

În tabelul 2 se dau caracteristicile electrice ale pilei Zn—O_2, cu catod de oxid de nichel activat cu oxid de litiu.

2. *Anozi*

În scopul obținerii unor electrozi trifazici cu performanțe superioare în reacția de oxidare a hidrogenului în mediu de KOH — electrozi care să poată fi utilizați drept anozi în pile de combustie H_2—O_2 — s-a realizat următoarea serie de electrozi de gaz din nichel [17]:

— electrozi de gaz cu structură bidispersă (de tip DSK), obținuți prin presarea și sinterizarea, în atmosferă de hidrogen, a unui amestec omogen de pulberi format din 25% nichel, 50% carbonat de nichel și 25% acid oxalic;

— electrozi de gaz cu dublu strat, obținuți prin presarea și sinterizarea unor electrozi formați din două straturi suprapuse: un prim strat, compus din 50% nichel și 50% carbonat de nichel, și un al doilea strat, format din 25% nichel, 50% carbonat de nichel și 25% acid oxalic;

— electrozi de gaz din nichel, cu structură bidispersă de tip DSK, activați cu metale de tranziție, obținuți prin presarea unui amestec omogen format din 50% carbonat de nichel, 25% acid oxalic, 15% nichel și 10% wolframat de amoniu sau acetat de cobalt.

Fixarea parametrilor optimi de realizare a electrozilor s-a făcut prin varierea presiunii de comprimare între 2500 și 5200 kgf/cm² și a temperaturii de sinterizare între 450 și 750°C.

Studiul reacției de oxidare a hidrogenului pe electrozii de gaz din nichel realizați, efectuat prin trasarea și interpretarea curbelor de polarizare $\eta - i$ obținute pentru fiecare dintre electrozii studiați, la diferite suprapresiuni ale hidrogenului, a scos în evidență superioritatea electrozilor cu dublu strat realizați prin presare la 4600 kgf/cm² și sinterizare la 650°C.

Eficiența electrochimică a electrozilor de gaz din nichel a fost studiată prin utilizarea lor drept anozi într-o pilă de combustie H_2—O_2 cu catod de gaz din argint de tip DSK, realizat, de asemenea, în laborator [18].

În tabelul 3 se prezintă caracteristicile electrice ale pilei H_2—O_2 cu anod de gaz din nichel, la diferite suprapresiuni de alimentare a electrodului cu hidrogen.

Electrozi bifazici de metanol, pilă metanol — aer

Electrozii s-au realizat din pulbere de Ni-Raney și Ni prin presare și sinterizare. Cu Ni-Raney, deși se știe că este un bun catalizator pentru hidrogen și compușii cu hidrogen, ca metanol, de exemplu, rezultatele obținute au fost nesatisfăcătoare, probabil, datorită suprafeței active insuficient de mari.

Electrozii de Ni sinterizați au fost activați cu cantități mici de Pt, Pd, Ag (max. 5 mg/cm²) printr-o metodă originală, brevetată.

S-a urmărit obținerea unor structuri poroase adecvate pentru reacția de oxidare a metanolului și pentru a se obține curenți mai mari. S-a încercat corelarea factorilor structurali și naturii catalizatorului cu performanțele electrochimice ale electrozilor.

Caracterizarea structurală s-a făcut prin:

— porozitate;

— curbe porozimetrice — distribuția porilor;

— suprafața activă determinată prin măsurători de capacitate a stratului dublu, S;

— grad de utilizare a suprafeței.

Caracterizarea electrochimică s-a făcut prin:

— curbe de polarizare — potențiostatice;

— rezistență diferențială de polarizare;

— cădere ohmică — metoda întreruperii;

— i la $\eta = 100$ mV;

— i la $\eta = 200$ mV.

În tabelul 4 sînt redate concentrațiile de catalizator pe electrozii realizați.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE ELECTRICE ȘI TERMODINAMICE ALE PILEI DE TIP HIDROGEN—OXIGEN CU ANOD DE GAZ DIN NICHEL LA DIFERITE SUPRAPRESIUNI DE ALIMENTARE A ELECTRODULUI CU HIDROGEN

ΔP_{H_2}, mm Hg	E_r, mV	E_i, mV	R, Ω	I, mA/cm²	P, mW/cm²	E, mV	γ electric, %
300	670	935	4,0	83,75	28,0	335	71,6
400	670	965	3,5	95,70	32,0	335	69,4
500	690	965	3,7	93,25	32,1	345	71,5
600	670	960	3,7	90,60	30,3	334	65,7

Tabelul 4

CONCENTRAȚIA DE CATALIZATOR PE SUPRAFAȚA ELECTROZILOR (PE 1 cm² SUPRAFAȚĂ APARENTĂ)

Granulație, μ		180—200				0—63				0—15
Electrod		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Catalizator, mg/cm²	Pd	1	1	2	3	2	1,6	0,32	0,1	0,32
	Ag	—	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Pt	—	—	—	—	—	1,6	1,6	1,6	1,6

Tabelul 5

MĂRIMI CARACTERISTICE PENTRU ELECTROZII 1—4

Electrod	Ni—sintetizat neactivat	1	2	3	4
R_p, Ω cm²	—	5	4,5	1,5	22
$i_\eta = 100$ mV, mA/cm²	—	2	4	11	4
$i_\eta = 200$ mV, mA/cm²	—	4	10	37	28
S, m²/g	0,386	0,51	0,57	0,635	0,675

1. *Influența catalizatorului asupra performanțelor electrozilor*

Curbele de polarizare trasate pentru electrozii 1—4 sînt redate în figura 1. Se vede din figură efectul favorabil al argintului asupra activității electrocatalitice a electrozilor. Totodată, se observă că mărind concentrația activatorului crește suprafața activă și se îmbunătățesc performanțele, excepție făcînd electrodul 4.

În tabelul 5 sînt redate mărimile caracteristice pentru acești electrozi.

În cazul electrozilor 5—8 s-a urmărit efectul variației raportului Pt/Pd. În figura 2 sînt redate curbele de polarizare pentru acești electrozi (și valorile R_p). Se observă că introducerea Pt are efect pozitiv asupra comportării electrochimice a electrozilor. Cel mai bun este electrodul 7, care conține 20% Pd față de Pt. Comparînd 7 cu 3 se vede că deși cel din urmă nu conține Pt, el este mai bun. Acest lucru se explică (așa cum se va vedea în continuare) prin diferența de granulație și porozitate.

2. *Rolul gradului de utilizare a suprafeței*

S-a văzut că electrodul 4 s-a comportat mai slab decît 3, deși are o cantitate mai mare de activator și S este mai mare. S-a calculat gradul de utilizare a suprafeței, q și suprafața efectivă, f [19] (tabelul 6). Urmărind valorile q, f și S din tabelul 6, se observă că suprafața activă a electrodului 4 este mai mare; suprafața efectivă (f), care este de fapt importantă

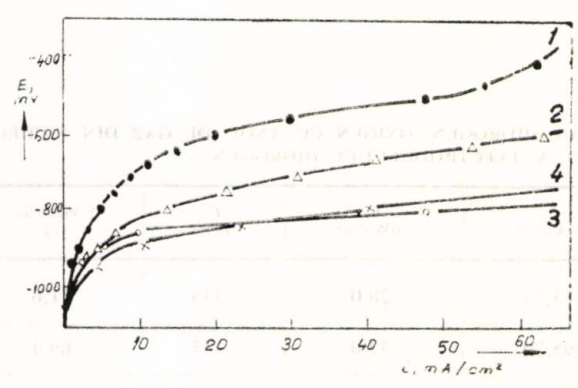


Fig. 1. Curbe de polarizare pentru electrozii 1—4 Electrolit KOH 9 M + CH_3OH 4 M; temperatura 60°C

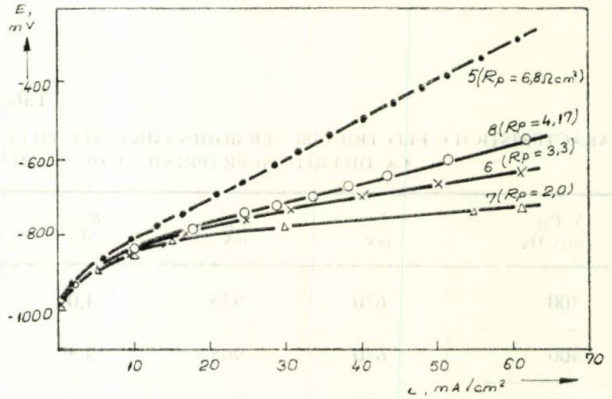


Fig. 2. Curbe de polarizare pentru electrozii 5—8. Electrolit KOH 9 M + CH_3OH 4 M; temperatura 60°C

Tabelul 6

VALORILE q ŞI f PENTRU ELECTROZII 1—4

Electrod	1	2	3	4
S, m²/g	0,51	0,57	0,635	0,675
q	0,617	0,975	0,991	0,91
f, m²/g	0,314	0,555	0,63	0,61

la o supratensiune dată, este mai mică, deoarece q, gradul de accesibilitate a suprafeţei, este mai redus.

3. *Efectul vidării*

Într-o primă aproximaţie, performanţele electrochimice ale unui electrod, dacă restul parametrilor se menţin constanţi, depind de suprafaţa reală a acestuia. În cazul unui electrod bifazic, suprafaţa reală este dată de suma suprafeţelor interne ale porilor interconectaţi şi înfundaţi. Dacă se activează prin imersare sau prin trecerea lichidului activator prin porii interconectaţi ai electrodului poros, se acoperă numai o parte din suprafaţă. Prin vidare se activează toţi porii, şi în felul acesta se măreşte suprafaţa activă.

În tabelele 7 şi 8 sînt redate cîteva mărimi caracteristice pentru doi electrozi activaţi cu aceeaşi cantitate de activator, dar unul în condiţii normale, iar celălalt prin vidare.

Din datele tabelului 7 se remarcă faptul că toate caracteristicile electrochimice ale electrozilor se îmbunătăţesc în urma vidării, iar suprafaţa reală (S) se dublează. Efectul vidării devine mai pregnant la densităţi mari de curent (tabelul 8). Astfel, la 150 mA/cm², valoarea supratensiunii la electrodul activat prin vidare s-a micşorat cu ~50%.

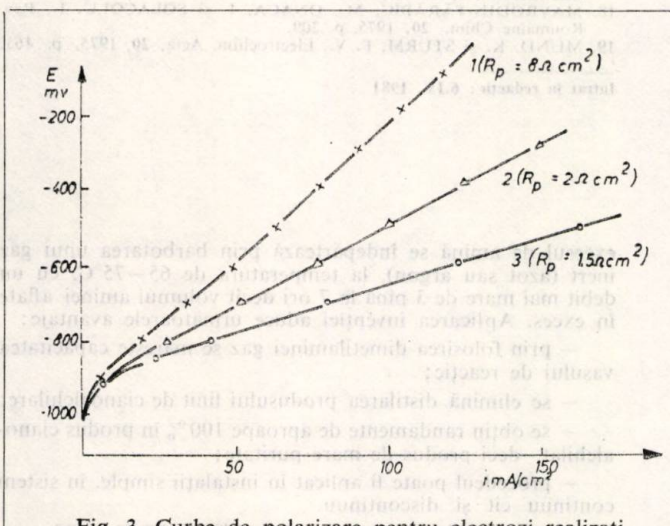


Fig. 3. Curbe de polarizare pentru electrozi realizaţi din pulbere cu granulaţie diferită:
1 — 0-15μ; *2* — 0-63μ; *3* — 80-200μ; KOH 9M + CH_3OH 4M; temperatura 60°C

Tabelul 7

MĂRIMI CARACTERISTICE PENTRU UN ELECTROD ACTIVAT NORMAL ŞI UNUL PRIN VIDARE

Electrod	i_η = 100 mV, mA/cm²	i_η = 200 mV, mA/cm²	R_p, Ωcm²	S, m²/g
Activat normal	5	10	2	0,635
Activat în vid	5	25	0,53	1,275

4. *Rolul granulaţiei*

În figura 3 sînt redate curbele de polarizare pentru electrozi activaţi în condiţii identice, dar preparaţi din pulbere de nichel cu granulaţie diferită. Se observă că proprietăţile electrochimice se îmbunătăţesc pe măsură ce cresc granulaţia şi porozitatea, deşi suprafaţa activă (S) se măreşte pe măsură ce granulaţia scade. Această constatare este o dovadă în plus pentru ceea ce s-a afirmat mai înainte, că suprafaţa în sine nu este o măsură directă a activităţii dacă ea nu este însoţită şi de o structură poroasă adecvată.

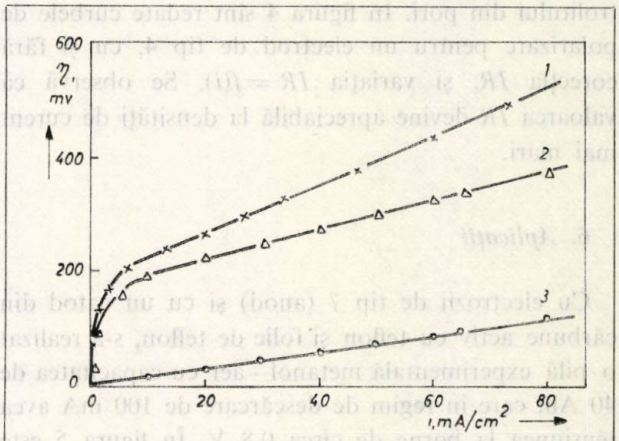


Fig. 4. Curbe de polarizare:
1 — cu cădere ohmică; *2* — fără cădere ohmică; *3* — $IR = f(i)$.

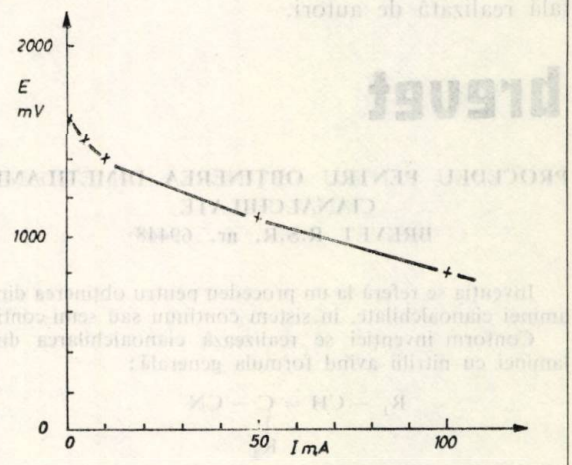


Fig. 5. Caracteristica E—I pentru pila experimentală metanol—aer

Tabelul 8

MICŞORAREA SUPRATENSIUNII ÎN URMA ACTIVĂRII ELECTROZILOR PRIN VIDARE

i, mA/cm²	Activat în vid, η_i, mV	Activat normal, $\Delta\eta_i$, mV	$\eta - \Delta\eta$	
			mV	%
10	150	160	10	6,25
25	220	240	20	8,35
50	260	320	60	18,7
75	290	410	120	29,2
100	300	500	200	40,0
125	320	580	260	45,0
150	340	680	340	50,0

5. *Polarizarea ohmică*

Componenta ohmică din supratensiunea totală este o măsură a structurii poroase a electrodului, întrucît depinde de rezistenţa electrodului şi a electrolitului din pori. În figura 4 sînt redate curbele de polarizare pentru un electrod de tip 4, cu şi fără corecţia *IR*, şi variaţia $IR = f(i)$. Se observă că valoarea *IR* devine apreciabilă la densităţi de curent mai mari.

6. *Aplicaţii*

Cu electrozii de tip 7 (anod) şi cu un catod din cărbune activ cu teflon şi folie de teflon, s-a realizat o pilă experimentală metanol—aer cu capacitatea de 40 Ah, care în regim de descărcare de 100 mA avea tensiunea la borne de circa 0,8 V. În figura 5 este redată caracteristica $E-I$ a acestei pile.

În figura 6 este redată schematic pila experimentală realizată de autori.

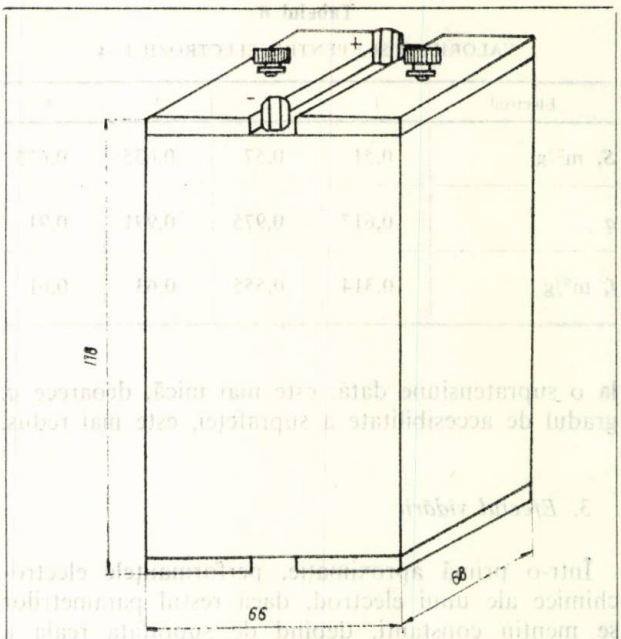


Fig. 6. Pilă experimentală metanol—aer.

Bibliografie

1. BOCKRIS, J. O'M şi SRINIVASAN, S., "Fuel Cells: Their Electrochemistry", Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1969, p. 230.
2. JUSTI, E. şi WINSEL, A., „Kalte Verbrennung", Steiner Verlag, Wiesbaden, 1962, p. 35.
3. LIEBHAFSKY, H.A. şi CAIRNS, E.F., „Fuel Cells and Fuel Cell Batteries", John Willey & Sons, New York, 1968, p. 241.
4. ONICIU, L., Studii şi cercetări chim., **18**, 1970, p. 949.
5. ONICIU, L. şi BANDI, A., Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., **2**, 1969, p. 47.
6. ONICIU, L. şi BANDI, A., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 202.
7. ONICIU, L. şi BANDI, A., Electrotehnica, **4**, 1977, p. 176.
8. BANDI, A., Rev. Roumaine Chim., **23**, 1978, p. 1373.
9. RADOVICI, O., BANDI, A. şi CĂPĂŢ, C., Rev. Roumaine Chim., **23**, 1978, p. 1513.
10. RADOVICI, O., MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M., ONACA, I. şi SOLACOLU, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 767.
11. RADOVICI, O., MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M., ONACA, I. şi SOLACOLU, I., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 1153.
12. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M., ONACA, I. şi SOLACOLU, I., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 41.
13. ONACA, I., MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M. şi SOLACOLU, I., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 207.
14. RADOVICI, O., MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M., ONACA, I. şi SOLACOLU, I., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 145.
15. SOLACOLU, I., MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M. şi ONACA, I., J. Electrochem. Soc., **11**, 1975, p. 1417.
16. SOLACOLU, I., MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M. şi ONACA, I., J. Appl. Electrochem., **5**, 1975, p. 299.
17. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M., ONACA, I. şi SOLACOLU, I., J. Appl. Electrochem., **6**, 1976, p. 135.
18. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, M., ONACA, I. şi SOLACOLU, I., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 209.
19. MUND, K. şi STURM, F. V., Electrochim. Acta, **20**, 1975, p. 463.

Intrat în redacţie: 6.IV. 1981

brevet

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA DIMETILAMINEI CIANALCHILATE

BREVET R.S.R. nr. 69448

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea dimetilaminei cianoalchilate, în sistem continuu sau semi-continuu.

Conform invenţiei se realizează cianoalchilarea dimetilaminei cu nitrilii avînd formula generală:

$$R_1 - CH = \underset{\displaystyle R_2}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CN$$

unde R_1 şi R_2 pot fi H sau radicali alchil. Dimetilamina se introduce sub formă de gaz şi în exces de 2—6% faţă de proporţia stoichiometrică de nitril, la temperaturi de 20—75°C, excesul de amină se îndepărtează prin barbotarea unui gaz inert (azot sau argon), la temperatura de 65—75°C, cu un debit mai mare de 3 pînă la 7 ori decît volumul aminei aflate în exces. Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— prin folosirea dimetilaminei gaz se măreşte capacitatea vasului de reacţie;

— se elimină distilarea produsului finit de cianoalchilare;

— se obţin randamente de aproape 100% în produs cianoalchilat, deci produs de mare puritate;

— procedeul poate fi aplicat în instalaţii simple, în sistem continuu cît şi discontinuu.

Dosar nr. 89913 Int. Cl²: C 07 C 87/08

Data înregistrării: 05.07.1977 Titular: Institutul de chimie macromoleculară

Data publicării: 18. 08. 1980 „Petru Poni", Iaşi

MARIA NICOLA
SOLOMON STERNBERG
TEODORA BADEA
VIOREL BRÎNZOI

Epurarea electrochimică a apelor reziduale cu conținut de *p*-cloranilină

C.Z. 628, 543

Lucrarea cuprinde atît studii voltametrice privind oxidarea anodică a p-cloranilinei în mediu acid, pe electrod de Pt cît și studii cantitative privind epurarea electrochimică a unor ape reziduale avînd ca impurificator p-cloranilina. Studiile relevă posibilitatea epurării electrochimice a unor astfel de ape reziduale la parametri corespunzători.

Voltmetric studies on the p-chloroaniline anodic oxidation on a Pt electrode in an acid medium are presented along with quantitative studies on the electrochemical treatment of some waste waters containing p-chloroaniline. Possibilities exist for such waste waters electrochemical treatment at corresponding parameters.

Работа содержит как вольтаметрическое изучение анодного окисления p-хлоранилина в кислой среде, на Pt — электроде, так и количественную оценку электрохимической очистки некоторых сточных вод, содержащих p-хлоранилин как загрязнитель. Выявлена возможность электрохимической очистки подобных сточных вод до требующих параметров.

Rezolvarea problemelor de ocrotire a mediului înconjurător face necesară elaborarea unor metode eficiente și moderne de epurare a apelor reziduale.

În domeniul epurării apelor reziduale se practică din ce în ce mai mult tehnologia de epurare prin prelucrare electrochimică, în special în cazurile în care tehnologiile considerate clasice nu-și găsesc aplicare [1—2]. Epurarea economică și avansată a apelor reziduale cu încărcătură organică nebiodegradabilă constituie unul dintre domeniile în care degradarea impurificatorilor se poate realiza prin oxidare electrochimică [3—10].

În lucrare sînt prezentate unele studii privind:

1) oxidarea electrochimică a *p*-cloranilinei;

2) aplicații la epurarea apelor reziduale industriale cu conținut de *p*-cloranilină.

1. Oxidarea electrochimică a *p*-cloranilinei

Studii voltametrice efectuate de către Bacon și Adams [11] arată că oxidarea electrochimică a *p*-cloranilinei în mediu acid corespunde transferului unui singur electron pe moleculă. Electroliza la potențial controlat efectuată de acești autori sugerează formarea ca produs de oxidare a 4-amino-4-clordifenilamină.

În această lucrare s-au efectuat studii privind oxidarea electrochimică a *p*-cloranilinei, pe electrod de Pt lucioasă, în soluții cu aciditați diferite (concentrația HCl: 10^{-3} — 1 mol/l). Concentrația în *p*-cloranilină a fost de 10^{-2} moli/l, apropiată de cea prezentată de apele reziduale industriale supuse epurării (partea a doua a lucrării).

Conținutul salin al soluțiilor (concentrația Cl^-) a fost menținut constant (1 mol/l).

Studiile au fost efectuate pe baza diagramelor curent—potențial trasate în regim potențiostatic prin variația continuă a potențialului cu viteza de 10 mV/s. Metoda experimentală folosită a fost descrisă într-o lucrare anterioară [12].

În tabelul 1 sînt prezentați cîțiva parametri electrochimici mai importanți determinați din diagramele curent—potențial.

În figurile 1 și 2 sînt redate diagramele curent—potențial pentru diferite aciditați ale soluțiilor. Se observă că oxidarea *p*-cloranilinei are loc la potențiale de aproximativ 1 300 mV/ECS, iar curentul de oxidare i_p crește cu creșterea aciditații soluțiilor.

În timpul înregistrării curbelor de polarizare s-a observat apariția unei colorații portocalii pe electrodul de Pt, la potențialul E_p corespunzător curentului maxim. Deplasarea potențialului spre valori mai electropozitive decît E_p duce la degajarea clorului pe electrod; odată cu aceasta are loc și dispariția colorației portocalii.

Studiile redate au avut doar un scop pur calitativ. Ele au fost efectuate pentru a se putea aprecia domeniul de potențiale la care să se lucreze pentru purificarea apelor reziduale cu conținut de *p*-clor-

Dr. ing. MARIA NICOLA, prof. dr. ing. SOLOMON STERNBERG, dr. ing. TEODORA BADEA și ing. VIOREL BRÎNZOI, Institutul politehnic București, Facultatea utilaje și ingineria proceselor chimice.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI CARACTERISTICI OXIDĂRII *p*-CLORANILINEI

Nr. crt.	Compoziția electrolitului	$E_{1/2}$, mV	i_p, A	Δi_p, A	E_p, mV	E_d, Cl, mV
1	HCl 1M	—	—	—	—	1 225
2	10^{-2}M *p*ClA + 1 M HCl	1 150	190	0	1 325	1 425
3	10^{-2}M *p*ClA + 10^{-1}M HCl + 0,9 M NaCl	1 150	180	10	1 325	1 875
4	10^{-2}M *p*ClA + 10^{-2}M HCl + 0,99 M NaCl	1 050	175	15	1 300	1 925
5	10^{-2}M *p*ClA + 10^{-3}M HCl + 0,999 M NaCl	1 150	162	28	1 300	1 925
6	10^{-2}M *p*ClA + 1 M NaCl	1 150	140	50	1 350	2 000

Notații: $E_{1/2}$ este potențial de semipalier; i_p — curentul maxim de oxidare; Δi_p — diferența între curenții maximi pentru soluția studiată și soluția cu aciditate maximă; E_p — potențialul corespunzător curentului maxim; E_d, Cl — potențialul de descărcare al clorului.

anilină. Cele redate fac să se presupună că oxidarea avansată a *p*-cloranilinei are loc la potențiale corespunzătoare degajării clorului. Aceste considerente au determinat ca prelucrarea apelor reziduale industriale luate în studiu să se facă la densități de curent corespunzătoare acestei reacții.

2. Aplicații la epurarea apelor reziduale

Epurarea apelor reziduale cu încărcătură organică nebiodegradabilă se poate realiza și prin oxidare electrochimică, atunci cînd condițiile de oxidare conduc la o epurare eficientă și avansată.

Studiile întreprinse în lucrare au fost efectuate pe ape reziduale din industria coloranților cu conținut de circa 1 g/l *p*-cloranilină și au avut ca scop găsirea unor condiții optime de purificare.

Metoda experimentală

Purificarea electrochimică a apelor studiate s-a realizat într-o celulă de electroliză a cărei schemă este redată în figura 3. Celula, necompartimentată, a avut drept anod o tijă de grafit cu secțiunea pătrată de 20×20 mm și înălțimea variabilă în funcție de volumul de apă reziduală supusă prelucrării. Acest electrod a fost fixat în centrul celulei, în jurul său fiind amplasat catodul de formă cilindrică și confecționat din sită de oțel inoxidabil.

Capacul celulei a fost prevăzut cu orificiu, pentru evacuarea clorului degajat la anod, prinderea acestuia fiind efectuată într-un vas cu soluție diluată de hidroxid de sodiu.

În timpul procesului de electroliză s-a produs o spumare abundentă la suprafața electrolitului, ceea ce a făcut ca volumul celulei să fie cu cel puțin 30% mai mare decît volumul de apă supusă purificării. După terminarea electrolizei s-a efectuat filtrarea apei pentru separarea precipitatului format la anod și a particulelor de grafit desprinse de pe electrod. Atît filtratul, cît și precipitatul au fost supuse analizei chimice.

Experiențele au fost conduse la densități anodice de curent cuprinse între 2,5 și 10 A/dm² și timpi de

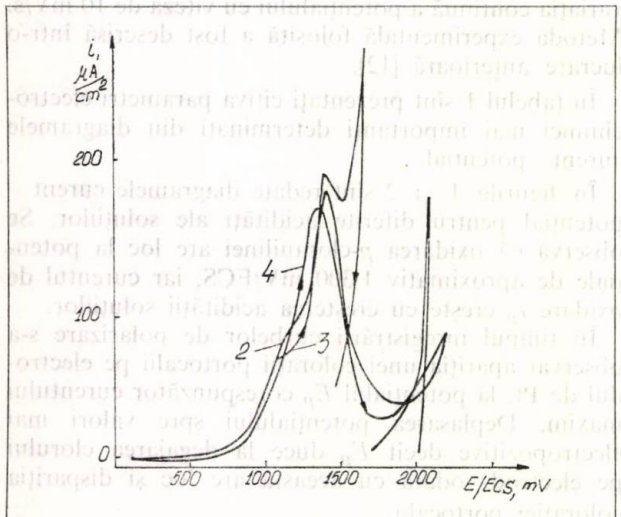


Fig. 1. Curbe de polarizare pentru oxidarea *p*-cloranilinei pe anod de Pt, în mediu clorhidric. Compoziția soluțiilor:
2 — 10^{-2}M *p*-ClA + 1M HCl; *3* — 10^{-2}M *p*-ClA + 10^{-1}MHCl + + 0,9 M NaCl; *4* — 10^{-2}M *p*-ClA + 10^{-2}M HCl + 0,99 M NaCl.

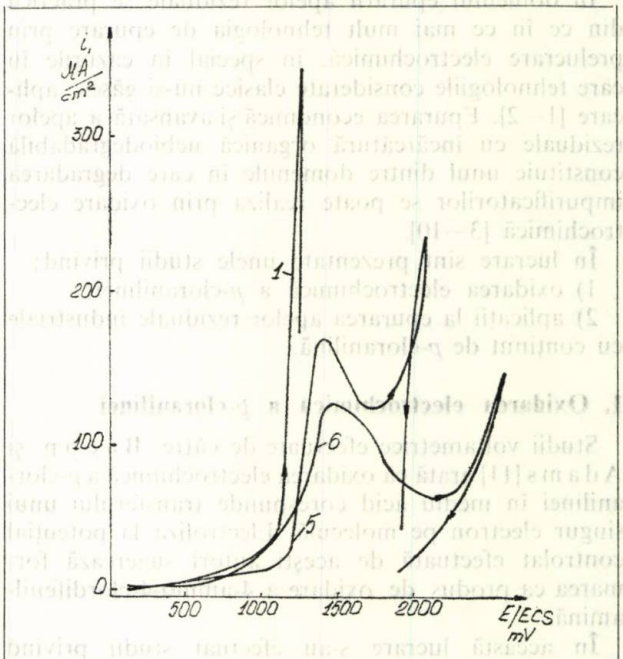


Fig. 2. Curbe de polarizare pentru oxidarea *p*-cloranilinei pe anod de Pt în mediu clorhidric. Compoziția soluțiilor:
1 — HCl 1 M; *5* — 10^{-2}M *p*-ClA + 10^{-2}M HCl + 0,999 M NaCl; *6* — 10^{-2}M *p*-ClA + 1 M NaCl.

Tabelul 2

PARAMETRII DE ELECTROLIZĂ

Nr. exp.	V_i, cm³	V_f, cm³	t_f, °C	D_a, A/dm²	D_v, A/l	U_b, V	τ, h	W_{sp}, kWh/m³	E, %
1	200	195	28	2,5	3,75	2,4	2	18,0	40
2	200	195	30	2,5	3,75	2,4	3	21,6	47
3	200	190	45	2,5	3,75	2,5	6	55,2	46
4	200	195	28	5	7,5	3,7	1	27,7	77,5
5	200	195	33	5	7,5	3,75	2	55,0	87
6	200	190	42	5	7,5	3,8	3	68,0	81
7	200	190	45	5	7,5	3,8	4	114	78
8	200	195	35	10	15	5,0	0,5	37,5	82
9	200	190	45	10	15	4,9	1	75	92,5
10	200	190	49	10	15	4,6	2	138	86,6
11	200	185	52	10	15	4,2	3	151	83
12	200	190	45	10	15	4,8	1,5	108	95
13	500	490	45	10	6	4,4	1	26,8	53
14	500	415	47	10	6	4,6	1,5	41,4	86
15	500	415	49	10	6	4,5	2	54	89

Notații: V_i — volum inițial de apă; V_f — volum final de apă; t_f — temperatura finală; D_a — densitate anodică de curent; D_v — densitate volumetrică de curent; U_b — tensiunea la borne; τ — timp de electroliză; W_{sp} — consum specific de energie; U — umiditatea precipitatului; ClA-cloranilină; CCOCr — indicator global al încărcăturii cu substanțe organice; E — eficacitatea epurării calculată față de conținutul în CCO-Cr.

Tabelul 3

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE

Nr. exp.	Precipitat, g		U, %	pH	Cloruri, mg/l	Clor, mg/l	ClA mg/l	CCOCr, mg/l
	umed	uscat						
	Apa inițială		—	10	71 000	—	1000	2240
1	—	—	—	5	49 760	—	1	1260
2	—	—	—	4,5	72 733	—	1	976
3	—	—	—	5	70 640	650	1	960
4	5,0437	1,401	72	5	53 250	—	1	512
5	5,0053	1,6282	67	5	53 250	1490	abs.	288
6	—	—	—	5	85 017	710	abs.	516
7	4,9672	1,6754	62	5	50 240	abs.	1	358
8	4,1781	1,8382	54	5	51 120	abs.	abs.	360
9	4,1153	1,393	65	5	50 268	3620	abs.	172
10	—	—	—	5	45 040	3194	abs.	312
11	—	—	—	5	100 057	1172	abs.	360
12	—	—	—	—	120 000	31	abs.	115
13	—	—	—	—	63 190	32	abs.	720
14	—	—	—	—	134 000	35,5	abs.	230
15	—	—	—	—	78 100	88,7	abs.	210

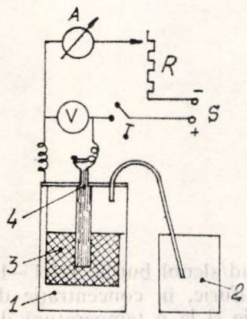


Fig. 3. Schema montajului de electroliză:
1 — celula; *2* — vas de prindere a clorului; *3* — catod de oțel inoxidabil; *4* — anod de grafit; *A* — ampermetru; *V* — voltmetru; *I* — întrerupător; *R* — reostat; *S* — sursă de curent continuu.

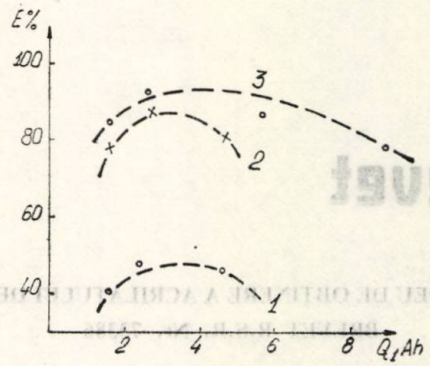


Fig. 4. Dependența eficacității epurării de consumul de electricitate. Densitatea anodică de curent:
1 — 2,5 A/dm²; *2* — 5 A/dm²; *3* — 10 A/dm².

electroliză de 0,5 pînă la 6 ore. În timpul electrolizei s-a menținut intensitatea constantă și s-a notat tensiunea din 15 în 15 min.

Procesul de electroliză a decurs cu degajare de căldură, temperatura finală crescînd uneori pînă la peste 50°C.

Prezentarea rezultatelor

În tabelul 2 sînt prezentate condițiile experimentale folosite la prelucrarea apei reziduale studiate, iar în tabelul 3, rezultatele analizei chimice, pentru apa inițială și cea purificată.

S-a urmărit să se evidențieze influența densității anodice de curent și a cantității de electricitate asupra eficacității epurări. Din figura 4 se observă că eficacitatea maximă ($E = 95\%$) se obține la o densitate de curent de 10 A/dm² și un consum de electricitate de 3 Ah. Pentru aceste condiții de electroliză au fost efectuate experiențe la două densități volumetrice de curent ($D_v = 6$ și 15 A/l); s-a încercat să se stabilească efectul consumului specific de energie asupra epurării (fig. 5). Se constată că o densitate volumetrică mărită poate aduce cu sine o epurare avansată, însă în același timp consumul specific de energie se mărește foarte mult. La consumuri specifice medii (sub 60 kWh/m³) pare mai avantajoasă epurarea la densitatea volumetrică de 6 A/l. Astfel, la această densitate volumetrică, epurarea cu eficacitate de 89% se poate realiza cu un consum specific de energie de 54 kWh/m³; în schimb, la creșterea densității volumetrice ($D_v = 15$ A/l), consumul specific crește de aproape 1,5 ori ($W_{sp} = 70{,}5$ kWh/m³), pentru o creștere a eficiacității de numai 3% ($E = 92\%$); de asemenea, la o creștere a consumului specific de energie de aproape 2 ori ($W_{sp} = 105$ kWh/m³) corespunde o mărire a eficacității de numai 6% ($E = 95\%$).

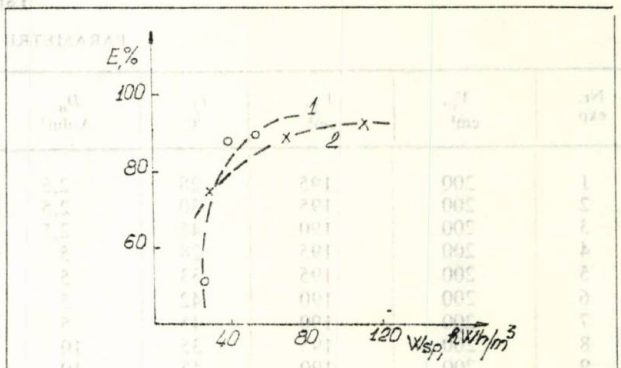


Fig. 5. Dependența eficacității epurării de consumul specific de energie. Densitatea anodică de curent: 10 A/dm². Densitatea volumetrică: *1* — 6 A/l; *2* — 15 A/l.

Din cele menționate se poate conchide că o epurare avantajoasă se poate realiza cu o eficacitate nu prea mare, dacă consumul specific de energie este acceptabil.

Pentru apa luată în studiu următoarele condiții de epurare prin oxidare electrochimică pe anozi de grafit sînt mai avantajoase $D_a = 10$ A/dm²; $D_v = 6$ A/l; $W_{sp} = 41{,}4$ kWh/m³; $E = 86\%$.

Bibliografie

1. REDEY, L., KOVACS, I., ZORKOCZY, I., Magy Chem. Lapja, **30**, nr. 2, 1975, p. 81.
2. BADEA, T., NICOLA, M., Rev. Chim. — sub tipar.
3. IVANOV, A. V., MAKRINOV, V. A., Tmdv. Gos. Med. Inst. Voronezke, **75**, 1968, p. 94.
4. KUHN, A. T., ANSELM, T., J. Appl. Chem. Biotehnol. **21**, nr. 2, 1971, p. 29.
5. SAFIULLIN, N. S., PUCIKOV, A. I., Brevet U.R.S.S., 467038, 1975.
6. SIFRIN, S. M., SVETANOVA, E. S., KRASNOBORODIKO, I. G. Brevet U.R.S.S., 460247, 1975.
7. WURM, H. J. Chem. Ing. Tech. **48**, nr. 10, 1976, p. 840.
8. ANDERSON, H. T., Brevet S.U.A. 3673065, 1972.
9. KUHN, A. T., Chem., Ind., **8**, 1971, p. 946.
10. SIGERMAN, H. Chem. Technol., **11**, 1971, p. 672.
11. BACON, J., ADAMS, R., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 696.
12. BRÎNZOI, V., STERNBERG, S., BADEA, T., NICOLA, M. Rev. Chim. sub tipar.

Intrat în redacție: 15. III. 1981

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACRILATULUI DE BUTIL

BREVET R.S.R. Nr. 73386

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acrilatului de butil, printr-un proces în flux continuu de esterificare a acidului acrilic cu alcool butilic în fază lichidă și cataliză acidă.

Conform invenției reacția de esterificare se realizează în 30—60 min. folosind soluții de acid acrilic de 85—99,5% în raport molar acid/alcool butilic 1/1,1—1,5, în prezență de catalizator acid sulfuric, în concentrație de 3—8% față de amestecul de reacție și la o temperatură de 118—125°C.

Aplicarea invenției are avantajul reducerii formării de produse de adiție, o tehnologie simplă și în general mai economică.

Dosar Nr. 91029 Int. Cl³: C 07 C 69/54
Data înregistrării: 14.07.1977 Titular: Întreprinderea chimică Rîșnov, Jud. Brașov.
Data publicării: 30.03.1980

GHEORGHE BEIZADEA
OANA IOACHIMESCU
GRIGORE MANIU
LIGIA VIŞINESCU

Combaterea coroziunii la instalaţiile de răcire cu apa recirculată

C.Z. 620, 197

Determinările experimentale au avut ca scop găsirea unor inhibitori pentru combaterea coroziunii în instalaţiile de răcire cu apă, inhibitori care să prezinte un grad cît mai redus de toxicitate, să se producă în ţară şi să prezinte o eficienţă tehnico-economică ridicată. Studiile au fost efectuate pe eşantioane de oţel carbon montate într-o instalaţie pilot de laborator în care apa, avînd o temperatură de 30°C şi un pH = 7—8, a fost recirculată cu o viteză de circa 1 m/s.

Experiments were aimed at finding out some adequate inhibitors to prevent corrosion in the water cooling systems. They had to exhibit the lowest toxicity possible, to be Romanian made, and to have a high technico-economic efficiency. Studies were performed on carbon steel samples in a lab scale pilot plant in which water was recycled at a rate of about 1m/s, at 30°C and pH=7—8.

Экспериментальные работы имели целью установить некоторые ингибаторы коррозии в установках охлаждения водой, которые обладали бы по возможности низкой токсичностью, высокой технико-экономической эффективностью и были бы собственного производства. Опыты проводились на стальных образцах, включенных в микропилотной установке где вода с температурой 30°C и pH = 7—8 рециркулировалась со скоростью приблизительно в 1 м/сек.

Coroziunea metalelor în sistemele de răcire cu apă conduce la înlocuiri costisitoare ale echipamentelor, la întreruperi ale procesului de producţie şi la pierderi de produse fabricate. Cea mai economică metodă de protecţie anticorosivă în aceste sisteme este folosirea inhibitorilor de coroziune, care pot fi de natură organică sau / şi anorganică. Selecţionarea inhibitorilor sau a amestecurilor de inhibitori folosiţi în acest scop depinde de fiecare sistem de răcire în parte.

Inhibitorii organici sînt cunoscuţi ca substanţe foarte eficiente pentru inhibarea coroziunii metalelor în medii acide. În medii neutre, însă (cazul apelor de răcire), aceştia au o comportare contradictorie, acţionînd în unele cazuri ca inhibitori de coroziune, şi în cele mai multe cazuri ca activatori. Dintre inhibitorii organici cei mai folosiţi în ape de răcire se menţionează fosfonaţii.

Pentru combaterea coroziunii fierului şi aliajelor feroase în apă, cele mai bune rezultate se obţin cu inhibitori anorganici. Dintre aceştia, cei mai eficienţi sînt inhibitorii anodici, care pot fi de tip oxidant sau neoxidant. Din prima categorie fac parte substanţe care pot acţiona fie în absenţa oxigenului (oxidanţi puternici de tipul azoţiţilor, cromaţilor şi pertechnetaţilor), fie doar în prezenţa oxigenului (oxidanţi slabi de tipul molibdaţilor). Din a doua categorie, a substanţelor neoxidante, fac parte silicaţii şi fosfaţii, ca şi boraţii şi benzoaţii. Inhibitorii anodici adăugaţi în cantităţi insuficiente favorizează coroziunea localizată, din care cauză sînt consideraţi periculoşi.

Dintre inhibitorii catodici fac parte sărurile metalice (de regulă sulfaţi) de magneziu, nichel, zinc, calciu etc. care precipită straturi poroase de hidroxizi pe zonele catodice. Tot din clasa inhibitorilor catodici fac parte şi polifosfaţii, care, în prezenţa sărurilor de calciu, formează micele încărcate pozitiv, care se depun pe catod împiedicînd astfel accesul oxigenului la interfaţa metal—apă.

Inhibitorii anorganici folosiţi cel mai frecvent la combaterea coroziunii oţelului în contact cu diverse ape sînt următorii:

— Cromaţii şi bicromaţii, care reduc considerabil viteza de coroziune în apă a fierului şi aliajelor feroase [1—3]; aceste substanţe acţionează asupra procesului anodic de dizolvare a metalului, prin formarea de filme de pasivare de grosimi variind între 30 şi 100 Å, constituite dintr-un amestec de oxid feric şi cromic. Cantităţile de inhibitor folosite variază între 100 şi 500 p.p.m., în funcţie de calităţile

Ing. GHEORGHE BEIZADEA, chim. OANA IOACHIMESCU, chim. GRIGORE MANIU, fiz. LIGIA VIŞINESCU, Institutul de cercetări chimice-Bucureşti, Centrul de chimie fizică.

apei. Eficiența acestor inhibitori depinde de concentrația apei în ioni clor, ioni care, după cum se știe, distrug peliculele de oxizi. Pentru diminuarea acestui neajuns, cromații și bicromații se utilizează de obicei în amestec cu sulfatul de zinc [4]. Întrucît cromații și bicromații, ca și sărurile de zinc, sînt substanțe toxice (poluează apele), utilizarea lor, în ultimul timp, este interzisă în multe țări. În aceste condiții, folosirea cromaților și bicromaților se recomandă doar ca adaos, în concentrații mici, pentru îmbunătățirea eficacității altor inhibitori [5].

— Azotitul de sodiu [6], este un inhibitor pasivant netoxic, eficient pentru oțel, aluminiu, staniu, nichel etc. Asupra coroziunii alamelor nu are acțiune de inhibare. Concentrația optimă de folosire este influențată de concentrația de ioni clor din apă. Comparativ cu cromații, azotiții sînt mai puțin eficienți, iar peliculele formate pe suprafața metalică au o rezistență mai mică în condiții de curgere. Acționează cu maximă eficiență la pH = 9.

— Molibdații alcalini [7, 8] sînt substanțe slab oxidante, netoxice, iar eficiența lor este condiționată de prezența oxigenului. Utilizarea molibdaților este restrînsă datorită costului ridicat al acestora. Acești inhibitori acționează eficient în ape lipsite de ioni de clor, la un pH mai mare de 8 și în concentrații mari (500—700 p.p.m.).

— Silicatul de sodiu [9], deși are o capacitate de inhibare relativ scăzută, poate fi considerat ca înlocuitor posibil al cromaților și fosfaților datorită netoxicității sale. Mecanismul de acțiune al silicaților folosiți ca inhibitori nu este încă pe deplin clarificat. Se știe totuși că el depinde de hidroliza silicatului, de pe urma căreia rezultă un strat protector format dintr-un gel silicios ce înglobează produse de coroziune. Gradul de eficiență al inhibitorului silicat depinde de natura apei. Rezultate bune se obțin în ape dedurizate și în apele lipsite de ioni de clor. În apele mai dure pot apărea depuneri, iar în cele saline există pericolul coroziunii localizate.

— Fosfații și polifosfații [10—12] au devenit principala clasă de inhibitori de coroziune, după ce a intervenit restrîngerea utilizării cromaților pentru sistemele de răcire cu apă. Rețetele de inhibitori pe bază de fosfați conțin de obicei și cromați, în concentrații scăzute și de asemenea sulfat de zinc pentru controlul coroziunii localizate. Aceste sisteme acționează mai bine în ape cu duritate mai ridicată. Folosirea sistemelor de fosfați ca inhibitori prezintă însă și unele dezavantaje, deoarece, pentru o mai bună eficiență de inhibare, se folosesc doze mai mari. Aceasta duce la dezvoltarea fondului biologic, fosfații constituind hrană pentru microorganisme și la depuneri de fosfat de calciu, în special pe suprafețe calde.

Polifosfații au o acțiune dublă cînd sînt introduși în apă: ei acționează atît ca dispersanți (o cantitate de 2—5 p.p.m. de inhibitor previne formarea depunerilor de cruste), cît și ca inhibitori de coroziune pentru oțel, zinc și cupru [13]. Polifosfații formează pe zonele catodice ale suprafeței metalice un film alcătuit din micele coloidale care reduce accesul oxigenului la suprafață. Aceste filme au o durată considerabilă după încetarea tratării (2—3 săptămîni). La variații de temperatură și pH, inhibitorul hidrolizează, trecînd în fosfați care se depun pe suprafața instalației. Eficiența este maximă la un pH în jurul valorii de 7.

Partea experimentală

Întrucît oțelul carbon constituie principalul metal folosit în construcția sistemelor de răcire, s-a studiat rezistența la coroziune a acestuia în apă conținînd diferiți inhibitori. Determinările au fost efectuate pe eșantioane de OL 37 de dimensiunile 40×20×2 mm, precum și pe țevi din același material și cu o suprafață medie de expunere de 100 cm². În scopul obținerii de rezultate reproductibile, înainte de expunere suprafața eșantioanelor a fost pregătită prin șlefuire pe hîrtie metalografică, degresare prin fierbere în benzen timp de 3 minute, spălare în acetonă și decapare chimică în scopul îndepărtării stratului de metal alterat în timpul șlefuirii mecanice. Decaparea a fost efectuată într-o soluție de acid azotic — acid fluorhidric (100 ml HNO_3, 30 ml HF și 870 ml apă la 1l soluție) timp de 2 minute la temperatura de 85°C. După aceste operații pregătitoare probele au fost spălate cu apă, degresate în benzen și spălate cu acetonă, uscate în exicator 24 h, apoi cîntărite și expuse mediului corosiv (apa de răcire).

După perioada de expunere respectivă, probele au fost curățate de produsele de coroziune prin frecare cu peria, degresate în benzen și spălate în acetonă, ținute în exicator 24 h apoi recîntărite.

Determinările au fost efectuate folosind apă a cărei compoziție inițială este prezentată în tabelul 1.

După cum se observă, aceasta este o apă cu un pH slab alcalin, cu un conținut ridicat de săruri (cloruri și sulfați) și cu o duritate de asemenea ridicată. De aceea a fost efectuată în laborator dedurizarea apei cu var hidratat (200—250 mg var/l apă) și coagularea cu sulfat feros (20—25 mg $FeSO_4$/l apă) a particulelor capabile să rămînă în suspensie.

După operațiile de dedurizare și coagulare, a urmat filtrarea precipitatului rezultat și tamponarea apei cu acid sulfuric 98%, obținîndu-se în final o apă cu pH-ul cuprins între 7,5 și 8 și cu o duritate de aproximativ 3°G.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE APEI DE RĂCIRE

Caracteristicile	Valorile respective
Duritate temporară, °G	9,5
Duritate permanentă, °G	8,0
Bicarbonați, mg/l	207,4
Cloruri, mg/l	107,3
Sulfați, mg/l	129,6
Azotați, mg/l	4,0
pH	8,5

Inhibitorii de coroziune încercați

Ca inhibitori au fost folosite, în concentrațiile indicate, următoarele substanțe:

— silicat de sodiu (200 și 500 p.p.m.)
— hexametafosfat de sodiu (100 p.p.m.)
— hexametafosfat de sodiu (100 p.p.m.) + cromat de sodiu (5 p.p.m.)
— hexametafosfat de sodiu (100 p.p.m.) + silicat de sodiu (200 p.p.m.)
— hexametafosfat de sodiu (100 p.p.m.) + azotit de sodiu (50 p.p.m.).
— hexametafosfat de sodiu (100 p.p.m.) + silicat de sodiu 100 p.p.m.) + azotit de sodiu (50 p.p.m.).
— silicat de sodiu (200 p.p.m.) + azotit de sodiu (50 p.p.m)

A fost utilizat silicat de sodiu lichid cu următoarea compoziție:

Na_2O 11,5%; SiO_2 27,1%; Fe_2O_3 0,0034%; CuO 0,01%; Mn sub 10^{-4}% și Al sub 10^{-3}%

Eficiența inhibitorilor de coroziune a fost determinată prin metoda gravimetrică, probele metalice fiind expuse mediului corosiv timp de 120—720 ore.

Instalația-pilot și modul de lucru

Încercările au fost efectuate în condiții dinamice de curgere a apei, într-un pilot de laborator a cărui schemă este prezentată în figura 1.

Debitul pompei s-a reglat cu ajutorul unui autotransformator la 600 l/h, realizîndu-se astfel o viteză de curgere a apei de aprox. 1 m/s. Pentru urmărirea coroziunii în condițiile transferului de căldură s-a folosit o țeavă de oțel carbon încălzită la 80°C și montată într-o manta de sticlă care a permis urmărirea vizuală a evoluției coroziunii și depunerilor de cruste pe suprafața metalică. Prinderea țevii la ambele capete de mantaua de sticlă s-a făcut cu rășină epoxidică tip Araldite.

Încălzirea țevii la temperatura de 80°C s-a realizat cu o rezistență electrică montată în interiorul țevii, rezistența fiind alimentată la o tensiune reglabilă, iar temperatura măsurîndu-se prin intermediul unui termocuplu cromel — alumel.

Construcția rezervorului de apă a permis de asemenea răcirea și aerarea apei într-un mod asemănător unui turn de răcire industrial.

Temperatura apei în instalația-pilot a fost menținută la valoarea de 30°C prin intermediul unui termostat.

Tabelul 2

DATELE DE EFICIENȚĂ A INHIBITORILOR TESTAȚI, CALCULATE PENTRU EȘANTIOANELE ȘI ȚEVILE METALICE EXPUSE COROZIUNII.

Sistem testat	Eșantioane			Țevi			Eficiența inhibitorului, %
	timp testare, h	K_g, g/m²h	p, mm/an	timp testare, h	K_g, g/m²h	p, mm/an	
Fără inhibitor	240	0,2070	0,2300	600	0,1920	0,2133	—
	600	0,1710	0,1910				
Silicat de Na (200 p.p.m.)	120	0,1074	0,1193				—
	240	0,1056	0,1173				48
	720	0,0895	0,0994	720	0,0850	0,0944	47
Silicat de Na (500 p.p.m.)	240	0,0293	0,0325	240	0,0310	0,0344	85
HMP * de Na (100 p.p.m.)	360	0,0032	0,0035				98
	720	0,0021	0,0023	720	0,0020	0,0022	98
HMP (100 p.p.m.) + Na_2CrO_4 (5 p.p.m.)	360	0,0028	0,0031				98
	720	0,0027	0,0030	720	0,0026	0,0028	98
HMP (100 p.p.m.) + silicat de Na (200 p.p.m.)	240	0,0395	0,0438				80
	360	0,0300	0,0342				—
	600	0,0277	0,0	600	0,0280	0,0311	86
HMP (100 p.p.m.) + $NaNO_2$ (50 p.p.m.)	170	0,0077	0,0085				96
	360	0,0042	0,0046				—
	600	0,0031	0,0034	600	0,0035	0,0039	97
HMP (100 p.p.m.) + silicat (100 p.p.m.) + $NaNO_2$ (50 p.p.m.)	240	0,0101	0,0112				95
	500	0,00538	0,0055	500	0,0062	0,0068	96
Silicat (200 p.p.m.) + $NaNO_2$ (50 p.p.m.)	240	0,0443	0,0493				78
	500	0,0527	0,0585	500	0,0510	0,0566	69

* HMP — hexametafosfat

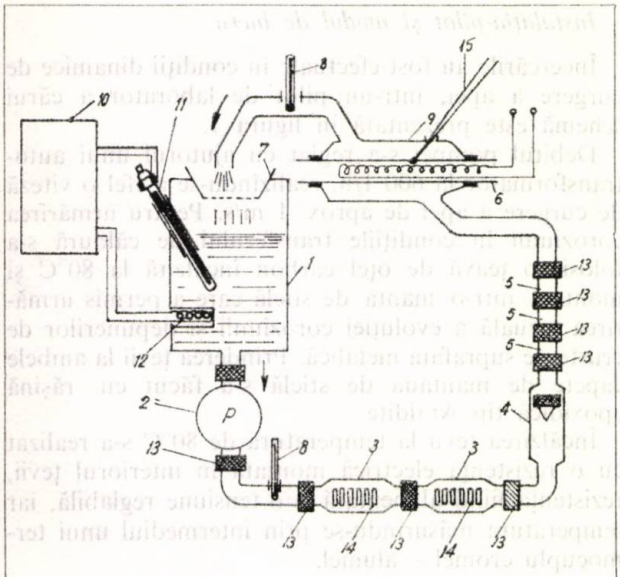


Fig. 1. Schema instalației-pilot de laborator:
1 — rezervor din PVC (similar unui turn de răcire); *2* — pompă pentru recirculare tip 74 *Ep* 3/4; *3* — celulă din sticlă cu eșantioane de oțel carbon; *4* — debitmetru; *5* — țeavă din oțel carbon pentru studii de coroziune; *6* — țeavă de oțel carbon încălzită la 80°C; *7* — vas din PVC; *8* — termometru; *9* — manta din sticlă; *10* — termostat; *11* — termometru de control; *12* — rezistență de încălzire; *13* — tub flexibil de cauciuc; *14* — eșantioane metalice; *15* — termocuplu cromel-alumel.

Calculul vitezei de coroziune și a eficienței inhibitorilor

Pentru calculul vitezei de coroziune a oțelului carbon în contact cu apa de răcire, în absența și în prezența inhibitorilor de coroziune, a fost utilizată metoda gravimetrică. În cadrul acestei metode, rezultatele determinărilor experimentale se exprimă cu ajutorul indicelui gravimetric sau al indicelui de penetrație a coroziunii.

Indicele gravimetric de coroziune exprimat de obicei în g/m²h, este de forma:

$$K_g = \Delta g / St$$

unde:

Δg este variația greutății probei datorită coroziunii;
S — suprafața probei;
t — durata de expunere.

Indicele de penetrație se exprimă în mm/an și se scrie sub forma:

$$p = K_g \frac{8760}{\gamma \cdot 1000}$$

unde:

K_g este viteza de coroziune, g/m²h; 8760 — numărul de ore dintr-un an;
γ — greutatea specifică a metalului, g/cm³.

Pentru aliaje feroase, expresia $\gamma/8{,}76$ are valoarea 0,9.

Eficiența inhibitorilor s-a calculat din relația:

$$E = \frac{V_1 - V_2}{V_1}$$

unde V_1 este viteza de coroziune în absența inhibitorului și V_2 viteza de coroziune în prezența acestuia.

Rezultate experimentale

Rezultatele obținute în instalația-pilot de laborator sînt prezentate în tabelul 2, privind vitezele de coroziune și eficiențele inhibitorilor calculate din pierderile în greutate ale eșantioanelor și țevilor metalice expuse coroziunii. De asemenea, tabelul 3 prezintă observațiile vizuale asupra țevilor metalice încălzite la 80°C. În aceste tabele, notația HMP desemnează hexametafosfatul de sodiu.

După cum se observă din datele prezentate în aceste tabele, în apa netratată cu inhibitori viteza de coroziune a oțelului carbon este sensibil mai mare decît în prezența diferiților inhibitori de coroziune. În apele netratate, oțelul prezintă coroziune generală.

Tabelul 3

OBSERVAȚII VIZUALE ASUPRA ȚEVILOR METALICE ÎNCĂLZITE LA 80°C, ÎN DIFERITE SISTEME DE INHIBITORI DE COROZIUNE

Sistem de inhibitori testat	Timp testare, h	Observații vizuale
Fără inhibitor	600	Coroziune generală
Silicat de Na (200 p.p.m.)	720	Depuneri înglobînd și oxizi roșii de fier (α-Fe_2O_3)
Silicat de Na (500 p.p.m.)	240	idem
HMP * de Na (100 p.p.m.)	720	Depuneri compacte de culoare neagră (Fe_3O_4)
HMP de Na (100 p.p.m.) + silicat de Na (200 p.p.m.)	600	Depuneri de culoare maro (probabil amestec de γ-Fe_2O_3 și α-Fe_2O_3)
HMP de Na (100 p.p.m.) + Na_2CrO_4 (5 p.p.m.)	720	Depuneri compacte de culoare neagră (Fe_3O_4)
HMP de Na (100 p.p.m.) + $NaNO_2$ (50 p.p.m.)	600	Depuneri de culoare negricioasă (γ-Fe_2O_3 + Fe_3O_4)
HMP de Na (100 p.p.m.) + silicat de Na (100 p.p.m) + $NaNO_2$ (50 p.p.m.)	500	Depuneri de culoare maro (probabil amestec de γ-Fe_2O_3, α-Fe_2O_3 și Fe_3O_4)
Silicat de Na (200 p.p.m.) + $NaNO_2$ (50 p.p.m.)	500	Depuneri de culoare roșie (α-Fe_2O_3).

* HMP — hexametafosfat

Pentru tipul de apă studiat, rețetele pe bază de hexametafosfat de sodiu au dat rezultate mai bune decît cele cu silicat de sodiu. Cea mai mare eficiență s-a obținut cu hexametafosfat singur sau în amestec cu cromat de sodiu.

Silicatul de sodiu, în proporție de 200 p.p.m. are o eficiență de maximum 50%, iar prin folosirea unei doze de șoc de 500 p.p.m., eficiența obținută este de 85%. Ținînd seama că încercările în pilotul de laborator au fost efectuate pe o perioadă relativ scurtă de timp și că formarea peliculei protectoare de silicat pe suprafața metalică este un proces lent, este de așteptat ca, în instalațiile industriale, eficiența silicatului de sodiu să fie mult mai mare chiar la doze mai mici decît 200 p.p.m. (folosind însă inițial doză de șoc).

Pe țeava încălzită la 80°C au fost puse în evidență, în cazul tratamentului cu fosfați, depuneri de culoare brună, culoare caracteristică magnetitei (Fe_3O_4) sau oxidului feric γ (γFe_2O_3), cu calități protectoare foarte bune. În schimb, în cazul folosirii rețetelor cu silicat, aceste depozite au fost ceva mai groase și de culoare roșiatică, ceea ce atestă formarea oxidului feric α, cu calități protectoare slabe.

Concluzii

La tratarea apei s-au folosit atît inhibitori simpli, cît și amestecuri sinergetice. Rezultatele obținute permit următoarele concluzii:

— Tratarea apei de răcire cu inhibitori anorganici este o metodă eficace de protecție pentru sistemele de răcire cu apă recirculată. În medie se realizează o protecție de eficiență 80—90%.

— Pentru tipul de apă studiat, cel mai eficient inhibitor este hexametafosfatul de sodiu fără alt adaos. Adaosurile de cromat de sodiu nu măresc în mod sensibil eficiența, astfel că pentru încercările la scară industrială se recomandă hexametafosfatul de sodiu care acționează din primele zile cu formarea unui strat de protecție suficient de compact care nu permite accesul oxigenului la suprafața metalică (depozite de culoare neagră de magnetită, cu un conținut sărac de oxigen și calități protectoare bune).

— Încercările cu silicat de sodiu arată că acest inhibitor acționează foarte lent în timp și viteza de formare a stratului protector depinde și de concentrația inițială a inhibitorului. Silicații, ca inhibitori, au o comportare mai bună la un timp mai îndelungat de expunere, deoarece pelicula protectoare se formează și se consolidează în timp. Ținînd seama și de faptul că silicatul de sodiu, spre deosebire de hexametafosfatul de sodiu, este complet netoxic și nepoluant, recomandăm folosirea sa, alături de hexametafosfatul de sodiu, în instalațiile industriale de răcire cu apă.

Bibliografie

1. UHLIG, H. H., KING, P. F., J. Electrochem. Soc. **106**, 1953, p. 23.
2. MACHU, A. Werk. u. Korr., **11**, 1961, p. 434.
3. PUTILOVA, I. N., BALEZIN, S.A., BARANNIK, V. P. "Metalic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press, N. Y. 1960.
4. HATCH, G. B., Mat. Protection **4**, nr. 7, 1965, p. 52.
5. RADOVICI, O., LUDOȘAN, E., POPA, M. V., Rev. Chimie, **24**,1973, p. 76.
6. CONABY, Y. F., SWAIN, T. M. Mat. Protection **6**, nr. 4, 1967, p. 55.
7. * * * Mat. Protection Perform. **11**, nr. 1, 1972, p. 3.
8. RADOVICI, O., LUDOȘAN, E., ROMAN, E., STRETCU, M. Rev. Chimie, **26**, 1975, p. 756.
9. SCHULDNER, H. L., SUSSMAN, S. Corrosion **16**, 1960, p. 335.
10. BRYOR, M. Y., COHEN, M. J. Electrochem. Soc. **100**, 1953, p. 203.
11. CARTER, B. A., NATHAN, C. C. Mat. Protection **8** nr. 9, 1969, p. 61.
12. BERGMAN, J. J., NEWMAN, T. R. Corrosion **15**, 1959, p. 61.
13. HATCH, G. B. Mat. Protection **8**, nr. 11, 1969, p. 31.

Intrat în redacție: 29. VI. 1981

brevete

PRODUSE DE UNGERE PE BAZĂ DE ULEI SULFITAT PENTRU INDUSTRIA PIELĂRIEI ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A LOR

BREVET R.S.R. Nr. 71969

Invenția se referă la produse de ungere autoemulsionabile, pe bază de uleiuri sulfitate utilizate în procesele de gresare a pieilor naturale și la un procedeu de obținere a lor.

Produsele conform invenției se prezintă ca un ulei brun-vîscos, care formează cu apa distilată o emulsie 10% stabilă minimum o oră și are un *p*H de 6,0—7,5.

Prin procedeul conform invenției 100 părți în greutate ulei de pește, se sulfitează cu 50—63 părți în greutate soluție apoasă de bisulfit de 35—40%, în prezență de 10—25 părți greutate ulei de pește și de 12—12,5 părți greutate alcool cetilic polietoxilat, cu grad de polietoxilare n = 14—22, cu încălzire la 70—75°C și barbotare de aer timp de 8—9 h; *p*H-ul amestecului se menține între 5—6 prin adaos de soluție de NaOH 20%. În final apa introdusă cu soluția de bisulfit se îndepărtează.

Avantajele aplicării invenției constau în obținerea unor produse de ungere cu un conținut redus de produse secundare, formînd emulsii stabile cu apa distilată, soluția de Na_2CO_3 5%, $NaHCO_3$ 5%, HCOOH 1%, NaCl 1%, soluție cromică și apă dură de 20°C.

Dosar Nr. 91835 Int. Cl²: C 11 C 3/04
Data înregistrării: 14.10.1977 Titular: Întreprinderea de detergenți, Timișoara
Data publicării: 30.09.1980

AURELIU LECA
MINODORA LECA
DMITRI MILIȚESCU

Oportunitatea și limitele de utilizare a schimbătoarelor de căldură din materiale plastice

C.Z. 621. 565. 934

Lucrarea studiază teoretic și experimental posibilitățile de utilizare a materialelor plastice în tehnica schimbătoarelor de căldură. S-a realizat un schimbător de căldură apă—aer din țevi de polipropilenă pentru care au fost rezolvate unele probleme tehnologice de execuție și efectuate încercări de transfer de căldură și pierderi de presiune. Utilizarea materialelor plastice la aparatele lichide—aer conduce la valori ale coeficientului global de schimb de căldură cu 14—25% mai coborîte decît materialele metalice, pierderile de presiune fiind inferioare suprafețelor metalice. Dezavantajele materialelor plastice (valori coborîte ale conductivității termice, rezistenței mecanice și temperaturii maxime admisibile de utilizare continuă) pot fi compensate de avantajele acestora (preț scăzut raportat la volum, rezistență chimică ridicată, tehnologie simplă de execuție) astfel încît pentru un număr de aplicații practice ele sînt competitive sau superioare metalelor.

A theoretical and experimental study on the possibilities of using plastics in the heat exchangers technique was carried out. A water-air heat exchanger with polypropylene tubes was built after solving several technological problems, and heat transfer and pressure loss tests were performed. The use of plastics in the liquid-air exchangers allow the obtention of an overall heat transfer coefficient lower by 14—24% than for metals, the pressure drop being smaller than that for metallic surfaces. The drawbacks of plastics (i.e. low values of thermal conductivity, of mechanical strength and of the maximum allowable temperature at continuous operation) can be counterbalanced by their advantages (i.e. low price as against to their volume, high chemical resistance, simple technology), so that they are competitive or even superior to metals in a number of practical applications.

В работе теоретически и экспериментально изучались возможности применения пластмасс в конфекционировании теплообменников. Сконструирован теплообменник вода -воздух из полипропиленовых труб, что потребовало решение некоторых технологических вопросов изготовления. Определялись теплопередача и перепад давления. Применение пластмасс в аппаратах жидкость-воздух ведет к уменьшению на 14—24% общего коэфицента теплообмена по сравнению с металлами, а также к уменьшению перепада давления. Недостатки пластмасс (пониженные теплопроводность, механическая прочность и максимальная температура эксплуатации) могуть быть скомпенсированы их преимуществами (низкая стоймость, отнесенная к единице объема, высокая химстойкость, простота технологии конфекционирования). Таким образом, в некоторых практических случаях пластмассовые теплообменники сравнимы или превосходят металлические.

Elemente generale

În cadrul politicii actuale de utilizare rațională a energiei, materiilor prime și materialelor, o preocupare a constructorilor de echipamente de transfer de căldură o constituie, pe de o parte, apelul la materiale noi, neconvenționale, și pe de altă parte, folosirea unor concepte și tehnologii din ce în ce mai perfecționate în realizarea suprafeței de schimb de căldură.

În acest sens, pătrunderea materialelor plastice în tehnică a produs concurența acestora cu materialele tradiționale, în special cu metalele, devenind materiale potențiale și în tehnica schimbătoarelor de căldură. Pe plan mondial, utilizarea materialelor plastice ca materiale de bază în construcția schimbătoarelor de

Dr. ing. AURELIU LECA, Institutul politehnic-București, Facultatea de energetică.
Dr. chim. MINODORA LECA, Institutul politehnic-București, Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.
Ing. DMITRI MILIȚESCU, Trustul energomontaj-București.

Tabelul 1

COMPARAȚIA PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR PLASTICE ȘI METALELOR UTILIZATE ÎN CONSTRUCȚIA APARATELOR SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ

Denumirea	Materiale plastice	Metale
Densitatea, kg/m³	900—1 000	7 600—8 800
Căldura specifică, J/kg·°C	1 900—2 100	380—470
Conductivitatea termică, W/m·°C	0,15—0,5	15—50 (Ol) 300—350 (Al) 400—550 (Ol)
Temperatura maximă admisibilă de utilizare continuă, °C	100—150	300—350 (Al)
Coeficientul de dilatare termică liniară, 1/°C	(6—10) 10^{-5}	(1,1—1,9) 10^{-5}
Rezistența mecanică la întindere (tracțiune), la 20°C, daN/cm²	200—400	3 400—7 000 (Ol) 2 000—3 000 (Al)
Rezistența la acizi, baze și săruri neoxidante	Rezistă	Sînt atacate
Suprafața specifică de schimb de căldură, m²/m³	500—650	100—130
Prețul raportat la volum	1 (referință)	~ 5 (Ol carbon) ~ 12 (Al) 20—25 (Ol inox.)
Conținutul înglobat de energie, kcal/kg	30 000—90 000	130 000—180 000 (Ol)

Observație. Materiale plastice considerate: polietilenă, polipropilenă, polibutilenă. Metale: Ol — oțel, Al — alamă.

căldură constituie o problemă de mare actualitate. Astfel, în țări ca: U.R.S.S., S.U.A., R.F.G., Franța sînt realizări din ce în ce mai numeroase, fiecare în parte reprezentînd o sursă importantă de economii de materii prime, materiale și energie [1—4].

Dintre aplicațiile industriale cele mai reprezentative de aparate din materiale plastice se menționează: schimbătoare de căldură lichid—aer (răcitoare de gaze, aparate de încălzire de tipul caloriferelor, radiatoare de temperatură joasă și medie), răcitoare de ulei, aparate cu depuneri mari (condensatoarele turbinelor de abur), aparate care funcționează în condiții de coroziune puternică sau cu fluide chimic agresive.

Principalele materiale plastice considerate în construcția schimbătoarelor de căldură sînt din categoria poliolefinelor (polietilena, polipropilena și polibutilena), a fluoroplastelor (politetrafluoretilena — teflonul) și a polimerilor vinilici (policlorura de vinil). În tabelul 1 se prezintă o comparație a proprietăților de bază ale materialelor plastice (polipropilenă și polietilenă) și ale materialelor metalice (oțeluri și alame) [5—8].

Ca *avantaje* tehnice și economice mai importante ale utilizării materialelor plastice în tehnica aparatelor de schimb de căldură se menționează:

— Stabilitate deosebită la coroziune în medii agresive; în special, poliolefinele sînt deosebit de rezistente față de acizi, baze sau săruri neoxidante, motiv pentru care pot fi folosite în locul metalelor în construcția schimbătoarelor de căldură, pentru încălzirea sau răcirea unor astfel de substanțe.

— Materialele plastice conduc la un nivel scăzut sau chiar la absența depunerilor pe suprafața de schimb de căldură. Acest lucru are o importanță deosebită, deoarece la aparatele cu suprafață de schimb de căldură metalică, rezistența termică a depunerilor poate reprezenta în unele cazuri pînă la 40—70% din rezistența termică totală la transferul căldurii, devenind astfel factorul care controlează proiectarea și funcționarea schimbătorului de căldură [9].

— Posibilitatea realizării de aparate compacte și cu greutate redusă; densitatea materialelor plastice este de circa opt ori mai mică decît a oțelurilor și de peste 12 ori mai redusă decît a alamelor.

— Materialele plastice permit obținerea unor costuri reduse raportate la volum. De exemplu, după cum rezultă din tabelul 2, polipropilena este mai

Tabelul 2

COMPARAȚIE ÎNTRE PREȚUL DE COST AL MATERIALELOR PLASTICE ȘI AL UNOR MATERIALE TRADIȚIONALE (RAPORTAT LA VOLUM)

Materialul	Densitatea, kg/m³	Prețul de cost
		Volum (1 m³)
Polietilenă de densitate mică	920	1,0
Polipropilenă	900	1,0 (referință)
ABS	1 050	2,2
Aluminiu	2 640	3,2
Profile	1 000	3,6
Oțel (benzi, bare)	7 500	4,6
Poliamidă	1 100	5,3
Polipropilenă (placă)	900	6,4
Policarbonat	1 200	6,4
Alamă	8 500	12,2
Oțel inoxidabil 304 (bară)	7 900	23,0
Oțel inoxidabil 316 (turnat)	7 900	31,0
Titan	4 500	200,0
Hastelloy C	7 900	203,0

ieftină de aproape cinci ori decît oțelul obișnuit, de peste 12 ori decît alama, respectiv de 23—30 ori decît oțelul inoxidabil.

— Proprietățile bune de amortizare ale materialelor plastice împiedică propagarea vibrațiilor în construcțiile realizate din aceste materiale.

— Posibilități tehnologice ușoare de execuție și prelucrare, absența practic completă a operațiilor și cheltuielilor aferente de întreținere. Materialele plastice se pretează la o fabricație în serie mare, într-o diversitate nelimitată de forme geometrice și structuri complexe, inclusiv fascicule întregi de țevi, fabricate fără pierderile prin prelucrare, specifice materialelor metalice.

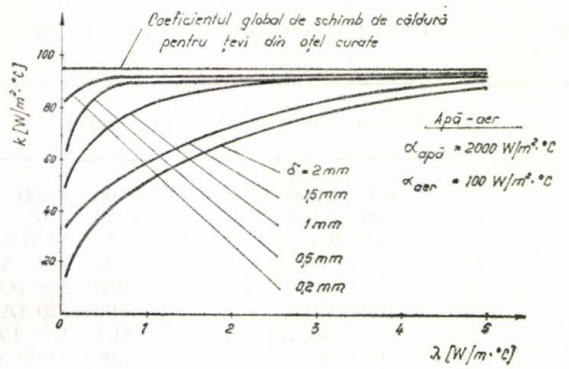


Fig. 1. Variația coeficientului global de schimb de căldură k cu conductivitatea termică a peretelui λ, la un aparat schimbător de căldură apă—aer.

— Conținut înglobat de energie mai mic decît materialele metalice; la materialele plastice conținutul înglobat de energie este de 30 000—90 000 kcal/kg, între care pentru propilenă 70 000—80 000 kcal/kg, iar la metale (oțeluri) este de 130 000—180 000 kcal/kg, oțelurile inoxidabile plasîndu-se spre limita superioară. De asemenea, consumul energetic pe faze de fabricație ale produselor este mai mic la materialele plastice decît la cele metalice.

Materialele plastice prezintă, însă, și o serie de *dezavantaje*, principalele fiind următoarele:

— Nivel coborît al temperaturii maxime admisibile de funcționare continuă: 80—100°C pentru polietilenă, 100—130°C pentru polipropilenă, 100—110°C pentru polibutilenă.

— Rezistență mecanică limitată; astfel, rezistența la tracțiune la temperatura ambiantă pentru polietilenă este de 70—160 daN/cm², pentru polipropilenă este de 290—400 daN/cm², pentru polibutilenă este de 270—310 daN/cm².

— Conductivitate termică scăzută ($\lambda = 0{,}33 \ldots 0{,}52$ W/m.°C pentru polietilenă, $\lambda = 0{,}29 \ldots 0{,}35$ W/m.°C pentru polipropilenă, $\lambda = 0{,}17 \ldots 0{,}23$ W/m.°C pentru polibutilenă).

Realizări tehnice, direcții posibile de utilizare

Două dintre dezavantajele principale ale materialelor plastice — conductivitatea termică redusă și rezistența mecanică coborîtă — au fost în mare parte compensate prin utilizarea în încercările experimentale și realizările tehnice a unor țevi de diametru mic, cu grosimi δ ale peretelui mici, astfel încît rezistența termică a peretelui $R_p = \delta/\lambda$ să devină comparabilă sau chiar mai mică decît celelalte rezistențe termice la transferul căldurii (de exemplu, pentru depuneri, pentru convecția la gaze sau uleiuri etc.).

Din relația coeficientului global de schimb de căldură k:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \text{ [W/m}^2\text{·°C]}, \qquad (1)$$

se observă că influența conductivității termice λ asupra lui k este cu atît mai mică cu cît sînt mai coborîte valorile coeficienților de convecție α_1 și α_2 și cu cît este mai redusă valoarea grosimii peretelui δ. Acest lucru rezultă din figurile 1 și 2, în care s-a trasat variația lui k în funcție de conductivitatea termică a peretelui λ și grosimea acestuia δ, pentru un schimbător de căldură apă—aer, respectiv aer—aer. Rezultă că, chiar la valori coborîte, utilizarea unor pereți subțiri apropie foarte mult valorile coeficientului global de schimb de căldură la aparatele din materiale plastice de valorile lui k pentru aparatele metalice.

Cele arătate au permis să se aleagă principalele direcții în utilizarea materialelor plastice la construcția aparatelor de transfer de căldură, și anume [10]:

— Folosirea țevilor cu pereți subțiri și diametru mic, obținîndu-se aparate compacte cu suprafețe mari de schimb de căldură, care compensează astfel conductivitatea termică redusă în comparație cu cea a metalelor.

— Realizarea de polimeri cu conductivități termice ridicate (de ordinul a 1—3 W/m·°C); în acest sens, adaosul în cantități mici de materiale termoconductoare (pulberi metalice, fibre, negru de fum) în rețetele diferitelor materiale plastice poate să ridice conductivitatea termică a acestor materiale, obținîndu-se polimeri pentru care coeficientul global de schimb de căldură să nu difere prea mult de cel al aparatelor metalice, în cazul unor grosimi ale pereților de 1—1,5 mm. Datele experimentale au arătat, de asemenea, că, odată cu adaosul de materiale termoconductoare, rezistența la tracțiune a materialelor plastice crește, fără să scadă substanțial rezistența la șoc.

Dintre realizările tehnice de schimbătoare de căldură din materiale plastice se menționează:

— Mergînd pe linia realizării unor configurații și scheme de curgere avantajoase pentru transferul de căldură, care nu pot fi executate cu materialele metalice, Institutul de energetică al U.R.S.S. a experimentat schimbătoare de căldură din materiale plastice, cu țevi în spirală de tip apă—aer, cu suprafețe de transfer de căldură între 1 și 20 m². Materialul țevilor a fost polipropilena, țevile avînd diametrul între 8 și 10 mm și grosimea pereților între 0,5 și 1 mm [1]. Experiențele au confirmat rezultatele calculelor teoretice termohidrodinamice. Rezistențele

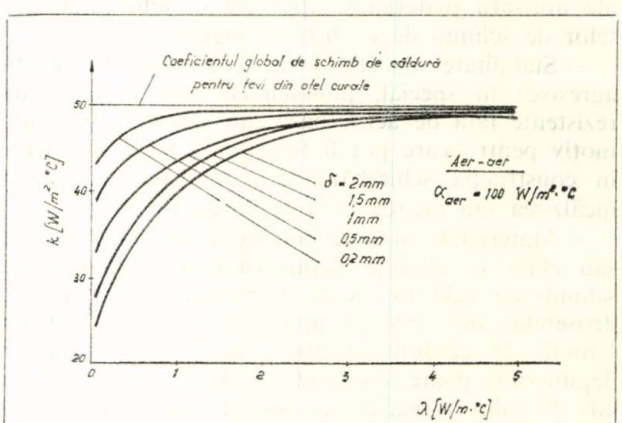


Fig. 2. Variația coeficientului global de schimb de căldură k cu conductivitatea termică a peretelui λ, la un aparat schimbător de căldură aer—aer.

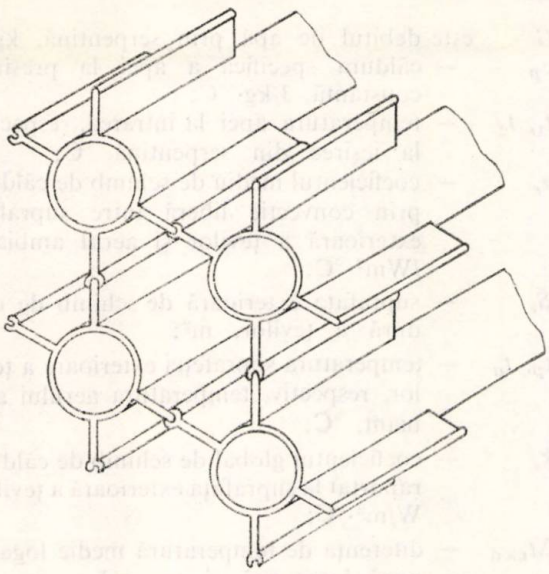


Fig. 3. Matrice de țevi cu nervuri pentru schimbătoare de căldură cu fascicul în manta.

hidraulice măsurate au fost mai mici decît cele calculate cu formulele corespunzătoare aparatelor metalice, lucru explicat prin calitatea și comportarea mai bună în exploatare a suprafețelor din materiale plastice (absența depunerilor și a proceselor de coroziune sau eroziune a suprafețelor). În cadrul aceluiași institut este în curs de desfășurare un program complex de cercetare privind modalitățile de ridicare a conductivității termice, tehnologiile de execuție a diferitelor elemente ale aparatelor din materiale plastice, inclusiv legăturile cu părțile metalice, comportarea acestor aparate în condiții de exploatare industrială, privind producerea unor materiale plastice cu proprietăți termomecanice îmbunătățite.

— O altă direcție de utilizare a materialelor plastice în tehnica schimbătoarelor de căldură o constituie folosirea lor în condensatoarele turbinelor din centralele electrice. Astfel, un fascicul de țevi din polietilenă a fost testat într-unul din condensatoarele unei turbine, iar un alt fascicul de țevi din polipropilenă a trecut cu succes probele de durată la condensatorul unei alte turbine răcirea făcîndu-se cu apă de mare.

— Deosebit de interesante sînt realizările firmei Du Pont (S.U.A.), care fabrică în producție de serie schimbătoare de căldură compacte cu placă tubulară și manta din teflon [2]. Firma produce aparate cu suprafața de 450 m² realizate cu țevi din teflon, în două variante: $\varnothing = 2{,}5$ mm cu $\delta = 0{,}25$ mm și $\varnothing = 6{,}3$ mm cu $\delta = 0{,}65$ mm; grosimea peretelui țevii reprezintă, de regulă, 5—20% din diametru. La aceste aparate suprafața de schimb de căldură raportată la volum este de aproximativ 650 m²/m³, în timp ce în schimbătoarele clasice acest indice este de circa 130 m²/m³. În felul acesta, volumul aparatelor din materiale plastice este de 4—5 ori mai mic decît volumul aparatelor metalice, pentru aceeași suprafață de schimb de căldură. Sistemul de țevi este așezat într-o manta metalică din oțel carbon sau oțel inoxidabil. Placa tubulară este metalică, iar etanșarea țevilor la aceasta se face cu ajutorul unor rășini epoxidice. În alte variante, plăcile tubulare, mantaua și capacele pot fi executate și din materiale plastice. Datele de exploatare au arătat că după 1,5 ani de funcționare în medii agresive, schimbătoarele de căldură din teflon au prezentat suprafețele absolut curate.

Schimbătorul de căldură cu fascicul de țevi din materiale plastice și manta, în soluția constructivă convențională cu șicane segment sau disc, nu s-a pretat la o producție de serie, deoarece introducerea individuală a țevilor în orificiile șicanelor este o operație de asamblare complicată. Din această cauză, s-au utilizat sisteme sau matrici de țevi cu nervuri de legătură, care se pot îmbina între ele, așa cum se arată, de exemplu, în figura 3. Prin acest sistem se asigură poziționarea în spațiu și rigidizarea fasciculului tubular, precum și scurtarea timpului de fabricație. Acest procedeu permite fabricarea unor rînduri întregi de țevi sau chiar integral a unor fascicule de țevi dintr-o singură bucată, procedeu care devine,însă, economic doar la o producție de serie mare.

În general, încercările în condiții grele de exploatare a schimbătoarelor de căldură din materiale plastice au dovedit că acestea prezintă siguranță deplină în funcționare.

Încercări experimentale

La Institutul politehnic-București s-au efectuat încercări tehnologice privind realizarea unui schimbător de căldură de tip apă—aer din țevi de polipropilenă,

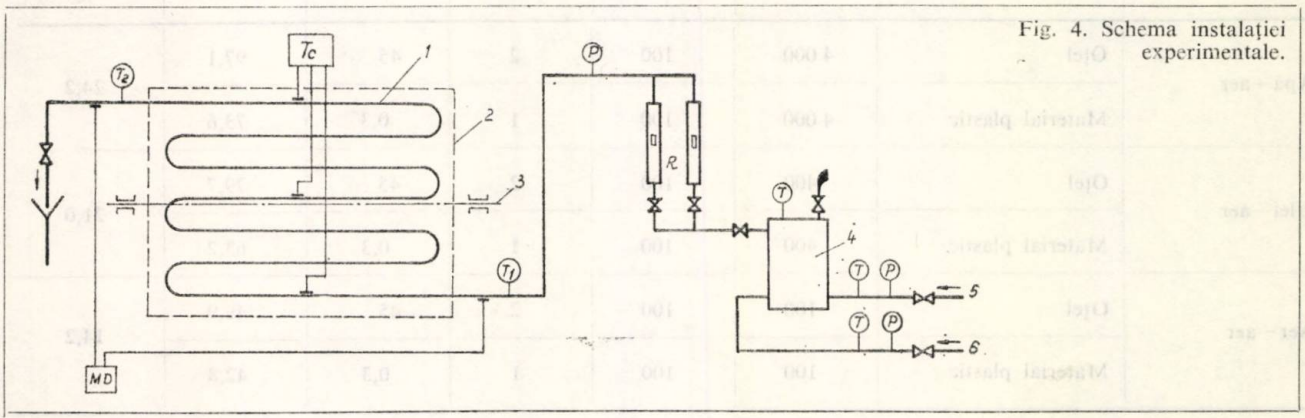


Fig. 4. Schema instalației experimentale.

produsă de Întreprinderea de mase plastice-Focşani, şi măsurătorile termohidraulice ale acestui aparat. S-a proiectat şi executat în acest scop un stand experimental pentru testarea ţevilor din polipropilenă, instalaţia fiind prezentată în figura 4.

Suprafaţa de schimb de căldură *1* a fost realizată din ţeavă de polipropilenă sub formă de serpentină pe un panou plan *2*, care s-a putut roti în jurul unui ax orizontal *3*, pentru a permite studiul transferului de căldură la aerul ambiant de la serpentina de încălzire dispusă succesiv într-un plan orizontal, vertical sau oblic. Serpentina a fost executată în două variante constructive, plasate pe cele două feţe ale panoului *2:* ţeavă de polipropilenă cu diametrele $d_e/d_i =$ $= 32/26{,}2$ mm şi lungimea totală $l = 44{,}4$ m şi ţeavă de polipropilenă cu $d_e/d_i = 16/12$ mm şi $l = 69{,}1$ m.

Dintre problemele tehnologice şi constructive specifice utilizării materialelor plastice, care au trebuit rezolvate şi la care s-au dat soluţii originale, se menţionează: sudarea cap la cap a ţevilor din polipropilenă, îndoirea ţevilor sub formă de coturi cu diverse raze de curbură, realizarea unor racorduri între ţeava din material plastic şi ţeava metalică. Astfel, sudarea ţevilor s-a făcut prin încălzirea prin conducţie a suprafeţelor de sudat la o anumită temperatură, cu ajutorul unui dispozitiv de încălzire, şi presarea ulterioară a acestora. Proba hidraulică la rece a serpentinei s-a făcut la presiunea de 25 bar, arătînd comportarea sigură a tuturor elementelor componente şi a procedeelor de execuţie adoptate.

Serpentina a fost parcursă la interior de apă caldă cu temperatura variabilă în intervalul 40—100°C, obţinută din rezervorul *4*, prin amestecul apei calde de la racordul *5* cu apa rece de la racordul *6*. Debitul de apă a fost măsurat cu rotametrele *R*, presiunile cu manometrele *P*, iar temperaturile cu termometrele *T*.

Ecuaţia sarcinii termice Q a serpentinei de încălzire şi, respectiv, de transmitere a căldurii la aerul ambiant este:

$$Q = G\,c_p\,(t_1 - t_2) = \alpha_e\,S_e\,(t_p - t_a) = k_s\,S_e\,\Delta t_{med}\ [W], \quad (2)$$

unde:

G este debitul de apă prin serpentină, kg/s;
c_p — căldura specifică a apei la presiune constantă, J/kg· °C;
t_1, t_2 — temperatura apei la intrarea, respectiv, la ieşirea din serpentină, °C;
α_e — coeficientul mediu de schimb de căldură prin convecţie liberă între suprafaţa exterioară a ţevilor şi aerul ambiant, /Wm²·°C;
S_e — suprafaţa exterioară de schimb de căldură a ţevilor, m²;
t_p, t_a — temperatura suprafeţei exterioare a ţevilor, respectiv, temperatura aerului ambiant, °C;
k_s — coeficientul global de schimb de căldură raportat la suprafaţa exterioară a ţevilor, W/m²·°C;
Δt_{med} — diferenţa de temperatură medie logaritmică între apă şi aer, °C.

Temperaturile t_1 şi t_2 au fost măsurate cu ajutorul termometrelor T_1 şi T_2 (fig. 4), iar temperatura suprafeţei exterioare a ţevilor serpentinei a fost determinată în trei puncte cu ajutorul unor termocupluri *Tc* fier-constantan. S-a admis că temperatura apei în serpentină variază liniar între t_1 şi t_2. În acest fel, s-au putut stabili analitic şi experimental în trei puncte coeficientul local de convecţie α_e şi distribuţia transversală de temperatură în peretele ţevilor.

Coeficientul global de schimb de căldură s-a calculat cu relaţia:

$$\frac{1}{k_s} = \frac{d_e}{d_i\,\alpha_i} + \frac{d_e}{2\lambda}\ln\frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{\alpha_e}\ m^2\cdot°C/W, \quad (3)$$

în care coeficientul de convecţie între apă şi suprafaţa interioară a ţevilor α_i, în W/m·°C, a fost determinat prin calcul, iar conductivitatea termică a polipropilenei s-a considerat $\lambda = 0{,}3$ W/m²·°C.

La variaţia mărimilor: debitul de apă $G = 200 —$ 1200 kg/h, temperatura apei la intrare $t_1 = 70 —$

Tabelul 3

VALORILE COEFICIENTULUI GLOBAL DE SCHIMB DE CĂLDURĂ PENTRU UNII AGENŢI TERMICI ŞI SUPRAFEŢE DE SCHIMB DE CĂLDURĂ METALICE ŞI DIN MATERIALE PLASTICE

Agenţi termici	Perete	α_1, W/m².°C	α_2, W/m².°C	δ, mm	λ, W/m.°C	k, W/m².°C	Reducere, %
Apă—aer	Oţel	4 000	100	2	45	97,1	24,2
	Material plastic	4 000	100	1	0,3	73,6	
Ulei—aer	Oţel	400	100	2	45	79,7	21,0
	Material plastic	400	100	1	0,3	63,2	
Aer—aer	Oţel	100	100	2	45	49,9	14,2
	Material plastic	100	100	1	0,3	42,8	

97°C, variația de temperatură a apei $\Delta t = t_1 - t_2 = 4 - 10$°C, temperatura aerului ambiant $t_a = 20 - 28$°C, au fost obținute următoarele rezultate: sarcina termică a serpentinei de încălzire $Q = 2 - 5{,}2$ kW, coeficientul mediu de convecție între suprafața exterioară a țevilor și mediul ambiant $\alpha_e = 36 - 52{,}5$ W/m²·°C, coeficientul global de schimb de căldură $k = 14{,}2 - 24{,}2$ W/m²·°C, temperatura suprafeței exterioare a țevilor $t_{pe} = 43 - 97$°C. Valorile coeficientului de convecție α_e determinate experimental au fost comparate cu valorile obținute analitic, diferențele fiind în limita de $\pm 10\%$.

Folosind rezultatele experimentale s-a determinat comparativ coeficientul global de schimb de căldură la o țeavă metalică din oțel și la o țeavă din polipropilenă cu aceleași diametre și funcționînd la aceeași diferență de temperatură între apă și aer. Țeava din material plastic realizează o valoare k cu numai 7—15% mai mică decît țeava din oțel.

În tabelul 3 se prezintă, de asemenea, comparativ valorile coeficientului global de schimb de căldură k, stabilite cu relația (1), pentru aplicații industriale tipice: apă — aer, ulei — aer, aer — aer. S-a admis, din considerentele menționate anterior, că pereții din materiale plastice au grosimea mai mică decît pereții metalici. Utilizarea materialelor plastice conduce la valori ale lui k cu 14—24% mai coborîte decît pereții metalici. Considerarea însă a depunerilor pe suprafețele metalice reduce această diferență, apropiind valorile lui k pentru cele două tipuri de materiale.

Pentru țeava din polipropilenă au fost determinate experimental pierderile liniare de presiune Δp_{lin}, la curgerea apei prin țeavă, pe baza cărora s-a stabilit coeficientul de frecare liniară f din relația lui Darcy-Weisback:

$$\Delta p_{lin} = f \frac{l}{d_i} \frac{w^2}{2} \rho \text{ Pa}, \qquad (4)$$

unde:

l este lungimea dreaptă a țevii, m;

d_i — diametrul interior al țevii, m;

w — viteza medie a apei în țeavă, m/s;

ρ — densitatea apei, kg/m³.

În figura 5 se prezintă grafic variația coeficientului f în funcție de criteriul Reynolds $f = f(\text{Re})$, unde $\text{Re} = w\, d_i/\nu$, ν fiind viscozitatea cinematică a apei, m/s². Pentru comparație, în același grafic a fost trasată variația $f = f(\text{Re})$ stabilită prin calcul pe baza relației lui McAdams $f = 0{,}184\ \text{Re}^{-0{,}2}$ valabilă în domeniul $5\,000 < \text{Re} < 2 \cdot 10^5$, pentru țevi metalice netede. Măsurătorile de rugozitate a suprafețelor peretelui țevii din polipropilenă au condus la concluzia că suprafețele sînt netede hidraulic, astfel încît f depinde numai de Re. Din figura 5 se observă că pierderile liniare de presiune măsurate și calculate sînt comparabile, cu tendința ca, cu creșterea numărului Reynolds, țeava din polipropilenă să aibă pierderi de presiune inferioare țevilor metalice netede.

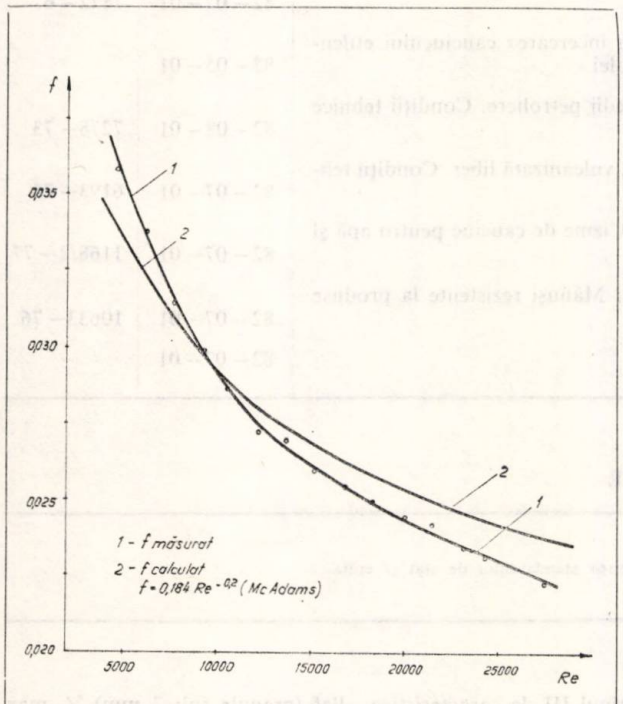


Fig. 5. Variația coeficientului de frecare liniară $f = f(\text{Re})$.

La cele menționate trebuie adăugat faptul că suprafețele metalice (cupru, alamă, oțel), datorită coroziunii și depunerilor care se dezvoltă în timp, au pierderi de presiune cu 30—34% mai mari decît suprafețele netede respective [9]. Acest lucru conduce, în mod evident, la o reducere corespunzătoare a consumului de energie de pompare la aparatele din materiale plastice, în comparație cu aparatele metalice.

Concluzii

Această lucrare a încercat să demonstreze teoretic și experimental că și în tehnica aparatelor de schimb de căldură unele materiale plastice, și în special poliolefinele, pot înlocui cu succes metalele.

Corelînd elementele funcționale (parametrii și caracteristicile fizico-chimice ale agenților purtători de căldură, comportarea în exploatare în condițiile existenței depunerilor), constructive (caracteristicile termomecanice ale materialelor, condițiile de execuție și prelucrare a materialelor, tehnologia de montaj), economice (costul materialelor și al energiei de pompare, cheltuielile de întreținere) și de siguranță în exploatare, se pot stabili cazurile practice din industria chimică, metalurgică și energetică, din tehnica frigului și a climatizării etc., în care schimbătoarele de căldură din materiale plastice sînt competitive sau în mod cert avantajoase față de aparatele metalice.

În acest context, se consideră justificată elaborarea unui program de cercetare și realizare tehnologică de schimbătoare de căldură din materiale plastice cu următoarele direcții principale:

— identificarea cazurilor practice de folosire a materialelor plastice în construcția schimbătoarelor

de căldură şi, în special, pentru agenţii termici lichide-aer, lichide—gaze sau pentru agenţi termici agresivi chimic, eliminîndu-se astfel apelul la alte materiale mai deficitare (oţeluri inoxidabile, alame etc.);

— îmbunătăţirea caracteristicilor fizico-chimice ale materialelor plastice, în mod deosebit mărirea conductivităţii termice şi a rezistenţei mecanice, ridicarea temperaturii maxime admisibile la utilizarea continuă a acestora;

— stabilirea procedeelor tehnologice de execuţie a elementelor componente şi de asamblare a acestora, precum şi a gamei de tipodimensiuni de aparate.

Se apreciază că polipropilena poate înlocui oţelurile inoxidabile în toate cazurile în care parametrii de funcţionare sînt sub 100°C şi 15—20 bar.

Bibliografie

1. IAROSLAVSKI, N. E., „Teploobmeniki iz plasmossovih trub". Elektriceskie stanţii, 1972, nr. 7, p. 82—84.
2. NARRAWAY, R., „Giving heat exchangers a better life factor". Processing, 1978, nr. 6, p. 63—64.
3. HAPKE, J., DATENE, H. şi GROSSE-HOLLING, W., "Entwicklung von Wärmeaustauschern aus Polyolefin-Kunststoffen". H. L.H., 1973, nr. 7, p. 212—221; nr. 8, p. 248—253; nr. 9, p. 292—296.
4. GLAUBE, E. şi DIEDRICH, G., „Kunststoffe im Rohlreistungs- und Apparatebau". Chem. Ing. Techn., 1974, nr. 7, p. 273—279.
5. HORUN, S., „Memorator de materiale plastice şi auxiliari". Ed. tehnică, Bucureşti, 1973.
6. GOLDENBERG, N., DEACONESCU, I., BUTUCEA, V. şi DOBRESCU, V., „Poliolefine". Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.
7. ROHSENOW, W. M. şi HARTNETT, J. P., "Handbook of heat transfer". New York, McGraw-Hill, 1973.
8. POPA, B., THEIL, H. şi MĂDĂRĂŞAN, T., „Schimbătoare de căldură industriale". Ed. tehnică, Bucureşti, 1977.
9. LECA, A., „Ridicarea eficienţei aparatelor schimbătoare de căldură". Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
10. LECA, A., "Progress and outlook in heat tramsfer". Simpozionul conservarea energiei şi cooperare internaţională, Bucureşti, 24—26 martie, 1981.

Intrat în redacţie: 25. IV. 1981

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—31 DECEMBRIE 1981

Indice alfa-numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuieşte STAS
		L. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 22	7822—82	Coloranţi organici pentru piele. Determinarea rezistenţei vopsirilor la apă	82—07—01	7822—67
L 41	8365/7—82	Elastomeri. Amestec standard pentru încercarea cauciucului etilen-propilen-dienă-EPDM) neextras cu ulei	82—05—01	
L 43	7273—82	Garnituri de cauciuc, rezistente în medii petroliere. Condiţii tehnice generale de calitate	82—08—01	7278—73
L 47	6193—82	Încălţăminte de cauciuc de uz general, vulcanizată liber. Condiţii tehnice generale de calitate	82—07—01	6193—76
L 48	1168/2—82	Echipament de protecţie şi de lucru. Cizme de cauciuc pentru apă şi noroi, vulcanizate în matriţă	82—07—01	1168/2—77
L 48	10633—82	Echipament de protecţie din cauciuc. Mănuşi rezistente la produse petroliere	82—07—01	10633—76
L 71	12116—82	Explozivi minieri. Nitramon	82—07—01	—

ERATE

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat şi erata
L 14	102—80	Carbură de calciu tehnică (Carbid). În tabelul de la pct. 2, calitatea B, tipul III, la caracteristica „Paf (granule sub 2 mm), %, max. în loc de liniuţă se va citi 25.

scurte comunicări

PETRU BUDRUGEAC şi ION SITARU

Tensiunea superficială şi efortul specific superficial al interfeţei gaz—solid

II. Gazul van der Waals bidimensional

Tensiunea superficială (π_s) şi efortul specific superficial (σ_s) ale interfeţei gaz—solid au constituit, relativ recent, subiectul unor discuţii privitoare la sensul lor fizic şi la relaţia existentă între aceste mărimi şi variaţia dimensiunilor adsorbenţilor solizi în urma adsorbţiei gazelor [1—8].

Într-o lucrare anterioară [9], s-a arătat că, în cazul celui mai simplu model de adsorbţie fizică localizată — modelul Langmuir —, expresiile lui π_s şi σ_s sînt diferite, fapt ce atestă necesitatea considerării acestor mărimi ca distincte în tratarea termodinamică a adsorbţiei fizice a gazelor pe adsorbenţi solizi.

În cele ce urmează, se vor deduce, în cazul modelului gazului van der Waals bidimensional, expresiile tensiunii superficiale şi ale efortului specific superficial ale interfeţei gaz—solid. În acest scop, ca şi în lucrarea anterioară [9], se vor utiliza următoarele relaţii ce rezultă din tratarea termodinamică a adsorbţiei fizice a gazelor pe adsorbenţi solizi [4, 5]:

$$\pi_s = -\left(\frac{\partial F_s}{\partial A_p}\right)_{n_s,\ A_e} \tag{1}$$

$$\sigma_s = -\left(\frac{\partial F_s}{\partial A_e}\right)_{n_s,\ A_p} \tag{2}$$

unde:

F_s este energia liberă Helmholtz a interfeţei gaz—solid;

n_s — numărul de molecule adsorbite;

dA_p şi dA_e — respectiv, variaţiile infinitezimale, plastice şi elastice, ale ariei interfeţei gaz—solid.

La deducerea acestor relaţii s-a considerat că la variaţia elastică a ariei, spre deosebire de variaţia plastică, au loc schimbări ale distanţelor dintre moleculele adsorbentului. Ca urmare, au loc variaţii ale energiei potenţiale de interacţiune dintre o moleculă adsorbită şi adsorbent, ale frecvenţei de vibraţie a moleculei adsorbite pe direcţia perpendiculară pe planul adsorbentului şi ale energiei de interacţiune dintre moleculele adsorbite, aceasta din urmă fiind influenţată de structura adsorbentului.

Pe lîngă relaţiile (1) şi (2), pentru deducerea expresiilor lui π_s şi σ_s se va utiliza şi relaţia dintre energia liberă Helmohltz şi funcţia de partiţie canonică Q_s a stratului adsorbit:

$$F_s = -kT \ln Q_s \tag{3}$$

unde k este constanta lui Boltzmann şi T este temperatura absolută.

În cazul modelului gazului monoatomic van der Waals bidimensional, funcţia de partiţie canonică este dată de relaţia [10]:

$$Q_s = \frac{1}{n_s!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{n_s} \cdot q_z^{n_s} (A - n_s b)^{n_s} \exp\left(\frac{n_s^2 a}{AkT} - \frac{n_s U_0}{kT}\right) \tag{4}$$

unde:

m este masa unei molecule adsorbite;

h — constanta lui Planck;

q_z — funcţia de partiţie de vibraţie a unei molecule adsorbite pe direcţia perpendiculară pe suprafaţa adsorbentului;

A — aria adsorbentului;

b — aria ocupată de o moleculă adsorbită;

a — constanta de interacţiune moleculară van der Waals;

U_0 — energia potenţială de interacţiune între o moleculă adsorbită şi adsorbent.

În acest model nu a fost luată în considerare perturbarea de către adsorbant a interacţiunii dintre moleculele adsorbite.

La deducerea expresiei efortului specific superficial se va considera că numai U_0 se modifică la o variaţie elastică a ariei. Cu alte cuvinte, va fi neglijat termenul în care apare $(\partial \ln q_z/\partial A_e)$, fapt ce a fost justificat de către Eriksson [1].

Ţinînd seama de aceste ipoteze, din relaţiile (1)—(4) rezultă următoarele expresii ale tensiunii superficiale şi ale efortului specific superficial ale interfeţei gaz—solid:

$$\pi_s = kT\left(\frac{n_s}{A - n_s b} - \frac{n_s^2 a}{kTA^2}\right) \tag{5}$$

$$\sigma_s = \pi_s - n_s\left(\frac{\partial U_0}{\partial A_e}\right) \tag{6}$$

S-a arătat [6, 8] că relaţia (6) dintre σ_s şi π_s se obţine şi în modelul gazului ideal bidimensional.

Dr. chim. PETRU BUDRUGEAC şi fiz. ION SITARU, Institutul central de chimie — Bucureşti, Centrul de chimie fizică.

Ecuaţia (5) poate fi pusă sub forma:

$$\left(\pi_s + \frac{n^2_s a}{A^2}\right)(A - n_s b) = n_s kT \qquad (7)$$

care este analogă cu ecuaţia de stare a gazului van der Waals tridimensional.

Se observă şi în acest model că expresiile tensiunii superficiale π_s şi efortului specific superficial σ_s sînt diferite, deşi unii autori [11] nu au făcut distincţie între aceste mărimi.

Termenul $n_s\ (\partial U_0/\partial A_e)$ din relaţia (6) este dificil de evaluat, dar este plauzibil ca, la acoperiri nu foarte mici, acest termen să fie neglijabil în comparaţie cu π_s. S-a arătat [7] că aproximarea valorii lui σ_s cu cea a lui π_s, pentru adsorbţia nelocalizată, duce la explicarea unor rezultate experimentale obţinute la studiul variaţiei dimensiunilor adsorbenţilor solizi la adsorbţia gazelor.

Bibliografie

1. ERIKSSON, J. C., Surface Sci., **14**, 1969, p. 221.
2. COUCHMANN, P. R., EVERETT, D. H., şi JESSER, W. A., J. Colloid Interface Sci., **52**, 1975, p. 410.
3. BUDRUGEAC, P., şi VASS, M. I., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 1 305.
4. BUDRUGEAC, P., şi VASS, M. I., Rev. Roumaine Phys., **24**, 1979, p. 77.
5. BUDRUGEAC, P., Studii şi cercetări de fizică, **31**, 1979, p. 633.
6. BUDRUGEAC, P., Surface Sci. **83**, 1979, p. 630.
7. BUDRUGEAC, P., şi VASS, M. I., Heterogenous Catal., Proc. Fourth Intern. Symposium, Part 1, Varna, 1979, p. 139.
8. DASH, J. G., SUZANNE, J., SHECHTLER, H., şi PEIERLS, R.E., Surface Sci. **72**, p. 1978, p. 219.
9. BUDRUGEAC, P., şi SITARU, I., Rev. Chim. **31**, 1980, p. 734.
10. CLARK, A., „The Theory of Adsorption and Catalyisis", Academic Press, New York, 1970, p. 121.
11. YOUNG, D. M., şi CROWELL, A.D., "Physical Adsorption of Gases", Ed. Butterworths, London, 1962, p. 64.

Intrat în redacţie: 2. VI. 1981

recenzie

BLAGA, A. şi ROBU, A.: **Tehnologia acoperirilor organice**, vol. I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1981, 232 pag.

Lucrarea „Tehnologia acoperirilor organice" conţine un valoros material teoretic şi practic, punînd la dispoziţia celor interesaţi, din cercetare şi producţie, cunoştinţele necesare pentru o mai bună înţelegere a tehnologiilor de fabricare şi utilizare a lacurilor şi vopselelor cunoscute şi sub denumirea de substanţe peliculogene.

Diversitatea acestor produse, caracteristicile diferiţilor componenţi, procedeele de obţinere şi de aplicare în continuă îmbunătăţire şi modernizare, procesele de reticulare—uscare etc. ridică o problematică complexă, care trebuie cunoscută cît mai bine pentru a se putea obţine în final protecţia suprafeţelor cu performanţele dorite.

Aceasta cu atît mai mult cu cît dezvoltarea impetuoasă a industriei şi diversificarea gamei de produse impun de la an la an creşterea gradului de asigurare a sortimentelor necesare acoperirilor organice care să protejeze suprafeţele obiectelor împotriva agresivităţii factorilor de mediu, mărindu-le durata de utilizare şi conferindu-le, în acelaşi timp, un efect decorativ.

S-a creat astfel o largă paletă de materii prime, care fac posibilă formularea şi realizarea de vopsele şi de produse înrudite care să fie adaptate pentru orice material sau în foarte multe cazuri să se poată folosi diverse sisteme de peliculogene pentru acoperirea aceluiaşi obiect.

Pentru rezolvarea corespunzătoare a acestor probleme, lucrarea îşi propune să asigure celor interesaţi necesarul de cunoştinţe.

Primul volum apărut, intitulat „Tehnologia chimică", este constituit pe capitole, care se referă la:

— Noţiuni fundamentale în industria şi tehnologia acoperirilor organice, cu referiri, în mod special, la componenţii structurali, procesul de reticulare—uscare, legăturile chimice (ionice, covalente, metalice) şi forţele de legături (dipolmoment, permanente şi de inducţie, de dispersie, de hidrogen), energie de coeziune, precum şi la formulării vopselelor.

— Structura şi proprietăţile polimerilor, care în majoritate constituie lianţii lacurilor incolore, ai vopselelor şi emailurilor. Cunoaşterea relaţiei dintre structura moleculară a polimerilor şi proprietăţile fizice şi chimice ale peliculei ce urmează a fi realizată permite să se ştie modul în care polimerul acţionează ca liant şi în acelaşi timp dă posibilitatea alegerii celui mai corespunzător liant pentru scopul dorit. Ca urmare capitolul se referă la chimia reacţiilor de polimerizare pe tipuri distincte şi la influenţa structurii moleculare asupra proprietăţilor polimerilor.

— Proprietăţile şi caracteristicile principale ale pigmenţilor, precum şi importanţa utilizării lor în funcţie de protecţia suprafeţei care trebuie asigurată. În acest scop se prezintă individual sau pe grupe pigmenţii mai importanţi, corelat cu caracteristicile pe care aceştia le pot conferi peliculei.

— Rolul solvenţilor şi diluanţilor în procesul de formare a peliculei. Sînt arătate proprietăţile solvenţilor şi diluanţilor, parametrii de solubilitate şi efectul volatilităţii solvenţilor asupra filmului de protecţie.

— Principalele proprietăţi ale plastifianţilor, ca substanţe care se pot amesteca cu produse macromoleculare fără a reacţiona chimic, dar care dau amestecului în principal o elasticitate mărită, o duritate redusă şi o adeziune mai bună la suprafaţă. În continuare se prezintă mecanismul plastifierii, evaluarea plastifianţilor şi tipurile de plastifianţi.

— Condiţiile necesare pentru menţinerea unei dispersii omogene şi stabile în domeniul lacurilor şi vopselelor, făcîndu-se referiri la parametrii fizici ai particulelor dispersate şi ai dispersiilor, la stabilirea compoziţiei optime a amestecului supus dispersării şi la finisarea corectă a maselor dispersate. Totodată, sînt expuse substanţele ajutătoare (aditivi sau adjuvanţi) care, utilizate în cantităţi relativ reduse în lacuri şi vopsele, duc la obţinerea sau îmbunătăţirea unor proprietăţi ale acestora sau la evitarea apariţiei unor proprietăţi nedorite.

— Proprietăţile mecanice şi vîscoelastice ale peliculei, urmărindu-se o mai profundă cunoaştere a acestora şi a relaţiilor lor cu performanţele acoperirilor organice realizate.

Ultimul capitol se referă la valoarea de întrebuinţare a vopselelor, la calitatea lor propriu-zisă, determinată prin metode moderne care să pună în evidenţă proprietăţile optice (culoare, luciu, putere de acoperire şi colorare etc.), proprietăţile fizice (greutate specifică, viscozitate, consistenţă, fineţe, aspect, indice de ulei, etc.), proprietăţile mecanice ale peliculelor (duritate, rezistenţă la abraziune, flexibilitate, alungire etc.), proprietăţile chimice ale peliculelor (durată de uscare, rezistenţă la apă, la produse chimice, la agenţi biologici etc.), precum şi diferite teste accelerate.

Prin conţinutul ei lucrarea este de un real folos pentru factorii interesaţi.

G. I.

A VII-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vîlcea

În perioada 15—17 octombrie 1981 s-au desfășurat lucrările celei de-a VII-a Sesiuni de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vîlcea. Devenită tradițională, manifestarea a reunit numeroși specialiști din institute de cercetare și proiectare, institute de învățămînt superior și din unități de producție din toată țara.

După cum arăta și dr. ing. Ștefan Curcăneanu, directorul Centrului de cercetări, Rîmnicu-Vîlcea, în cuvîntul de deschidere, scopul unor astfel de manifestări este de a facilita un larg schimb de experiență între specialiști și de a găsi noi căi de colaborare în domeniul cercetării, proiectării și producției chimice, pentru a contribui în modul cel mai eficient la asigurarea progresului rapid al industriei chimice, ramură de importanță majoră în economia națională. În condițiile actualei crize mondiale de materii prime și energie, cercetarea chimică din țara noastră are sarcini foarte mari, în sensul elaborării unor procese tehnologice care să valorifice în mod superior și integral materiile prime și intermediare, cu un consum energetic cît mai redus și fără să polueze mediul înconjurător. De asemenea, cercetării chimice îi revin sarcini mari în direcția eliminării importului de produse chimice și înlocuirii acestora cu produse fabricate în țară, precum și în direcția descoperirii și valorificării unor noi surse de materii prime, materiale și energie.

La actuala ediție a sesiunii de comunicări științifice au fost prezentate peste 100 de referate în cadrul conferințelor plenare și al lucrărilor pe secțiuni, care au abordat o gamă largă de probleme ale cercetării, proiectării și producției chimice din țara noastră.

În cadrul conferințelor plenare, un număr de lucrări au relevat importanța pe care o are modelarea matematică a proceselor chimice pentru alegerea celor mai bune soluții tehnice, pentru reducerea consumurilor de materii prime și energie. Au fost prezentate realizări din domeniul catalizei unor procese chimice și al caracterizării unor reacții chimice și a unor produse. De asemenea, cîteva referate au abordat aspecte privind asimilarea unor noi produse chimice și identificarea și valorificarea unor noi surse de materii prime și energie,relevînd și progresele înregistrate în aceste direcții.

În continuare, lucrările sesiunii s-au desfășurat pe trei secțiuni: polimeri, chimie și tehnologie organică și chimie și tehnologie anorganică.

În cadrul secției „Polimeri", majoritatea comunicărilor s-au referit la diferite aspecte teoretice și, mai ales, practice privind obținerea și utilizarea policlorurii de vinil și a copolimerilor clorurii de vinil, inclusiv a unor aditivi de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie și de prelucrare a policlorurii de vinil și a copolimerilor clorurii de vinil. Numărul mare de comunicări din acest domeniu atestă faptul că policlorura de vinil continuă să dețină un loc important în ierarhia produselor macromoleculare, avînd utilizări în cele mai variate domenii. Pe de altă parte, s-a confirmat faptul că la Centrul de cercetări Rîmnicu-Vîlcea activează un puternic colectiv de cercetare pentru îmbunătățirea tehnologiei de fabricare a policlorurii de vinil și a copolimerilor clorurii de vinil, colectiv care în colaborare cu secțiile productive ale Combinatului chimic Rîmnicu-Vîlcea a înregistrat succese remarcabile în activitatea sa.

Un număr de lucrări au abordat teme actuale și de perspectivă privind fabricarea policlorurii de vinil-suspensie, cum ar fi: dirijarea morfologiei policlorurii de vinil-suspensie prin intermediul dispergenților, efectul inițierii asupra defectelor morfologice ale policlorurii de vinil-suspensie, utilizarea peroxidicarbonaților alifatici pentru inițierea polimerizării în suspensie a clorurii de vinil, aspecte fundamentale ale procesului de demonomerizare a suspensiilor de policlorură de vinil prin stripare cu abur, etc. Într-o serie de comunicări s-au analizat structura și morfologia policlorurii de vinil, cinetica de polimerizare și copolimerizare a clorurii de vinil și stabilitatea termică a policlorurii de vinil, autorii prezentînd rezultatele obținute în investigarea acestor aspecte. Numeroși autori au făcut cunoscute diferite realizări din domeniul prelucrării policlorurii de vinil și copolimerilor clorurii de vinil, o atenție deosebită acordîndu-se aditivilor de prelucrare obținuți prin tehnologii proprii: plastifianți, stabilizatori, ignifuganți, antistatizanți, lubrifianți. Tot în domeniul prelucrării au fost remarcate preocupări în vederea recuperării și refolosirii deșeurilor și ambalajelor din industria de sinteză și cea de prelucrare a policlorurii de vinil și copolimerilor clorurii de vinil. De asemenea, au fost prezentate diferite realizări în domeniul sintezei copolimerilor etilenă-acetat de vinil și acid acrilic — acrilat de butil, carboxiderivaților celulozei și polietilentereftalatului.

Dintre lucrările prezentate în cadrul secției „Chimie și tehnologie organică" se remarcă cele care se referă la recuperarea și valorificarea unor subproduse din industria de sinteză organică și la valorificarea superioară a unor materii prime sau intermediare: hidrocarburi, derivați halogenați, diferiți solvenți, derivați aromatici.

În domeniul pesticidelor s-au constatat preocupări în direcția găsirii unor noi căi de sinteză și a fundamentării teoretice și practice a formulării lor. Din analiza comunicărilor referitoare la diferite sinteze organice au reieșit următoarele aspecte: pe de o parte, elaborarea unor metode de sinteză pentru unele substanțe organice destinate să înlocuiască importurile și sinteza unor substanțe organice noi cu investigarea posibilităților de utilizare a lor, iar pe de altă parte, perfecționarea tehnologiilor de sinteză existente și elaborarea unor tehnologii noi în vederea valorificării superioare a materiilor prime și intermediare. De asemenea, au fost remarcate unele preocupări în domeniul cercetării fundamentale, referitoare la elaborarea unor metode teoretice de evaluare a reactivității unor substanțe organice cu verificarea în practică a rezultatelor teoretice.

La secția „Chimie și tehnologie anorganică" comunicările au abordat probleme importante ale acestui sector al industriei chimice, cum ar fi: recuperarea și valorificarea unor metale, oxizi și săruri din catalizatori epuizați, soluții reziduale etc., valorificarea unor materii prime minerale existente în țara noastră (dolomite, tufuri vulcanice, minereuri cu pămînturi rare, grafit etc.), epurarea apelor reziduale și purificarea amestecurilor de gaze, diferite sinteze și tehnologii anorganice.

Din discuțiile purtate pe marginea lucrărilor prezentate s-au desprins unele concluzii generale care trebuie luate în considerație în vederea îmbunătățirii continue a colaborării din domeniul chimiei. Pe plan tematic s-au observat orientări ferme către înlocuirea produselor din import cu produse obținute în țară, valorificarea superioară și integrală a materiilor prime și intermediare, elaborarea de tehnologii eficiente, nepoluante și care să necesite consumuri reduse de energie. Se remarcă, de asemenea, preocupări majore în direcția ridicării calității produselor obținute și a perfecționării tehnologiilor de fabricare existente.

Este necesară o mai bună orientare tematică a cercetării chimice care să răspundă într-o măsură mai mare necesităților economiei naționale, pentru asigurarea continuă a progresului industriei chimice românești.

S-a desprins, de asemenea, necesitatea unei mai bune coordonări a activității diferitelor colective, a realizării unei mai strînse colaborări între acestea.

Este necesară intensificarea colaborării cu specialiști din alte domenii — matematică, fizică, electronică, mecanică, biologie — prin integrarea acestora în colective mixte de cercetare. De asemenea, se simte nevoia aplicării mai rapide în practică a rezultatelor unor cercetări, a simplificării procedurilor de legătură a cercetării cu producția chimică.

Pe plan profesional se impune ridicarea continuă a pregătirii profesionale a celor care participă la activitatea de cercetare chimică și la cea de producție, prin îmbunătățirea continuă a sistemului de informare și documentare, prin stimularea creației tehnico-științifice, iar pentru învățămîntul superior, prin pregătirea atentă a viitorilor specialiști.

Prin lucrările prezentate, prin discuțiile prilejuite de unele probleme actuale și de perspectivă ale industriei noastre chimice, prin schimbul de idei și experiență realizat și prin bazele unor colaborări viitoare puse cu acest prilej, se consideră că cea de-a VII-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vîlcea și-a atins scopul.

M. PĂTRAȘCU

noutăți pe meridiane

• tehnico-științifice

Structura costurilor produselor chimice pe piața capitalistă

Dintr-o analiză a structurii prețurilor principalelor produse chimice în principalele țări capitaliste industrializate, a rezultat că din prețul de livrare pentru industrie, costurile de producție reprezintă între 75 și 80%, ponderea cea mai mare reprezentînd-o materiile prime, combustibilul și energia.

Pe ansamblul producției de produse chimice de mare tonaj, se constată că ponderea materiilor prime în costul total de fabricație al acestora este, în medie, de 50%, dar aceasta diferă de la o grupă de produse la alta. Astfel, în cazul îngrășămintelor chimice, ponderea materiilor prime în costul total al produsului variază între 60 și 80%, în timp ce la materiale plastice variază între 45 și 75%, iar la fibre chimice între 60 și 78%.

La principalele produse chimice, consumurile specifice de materii prime pe tonă de produs finit sînt următoarele:

Produsul finit	Materiile prime	Consum specific, t/T
Benzen	fracții aromatice	1,80
Metanol	gaze naturale	0,70
Clor	sare	1,75
Acetilenă	metan	4,30
	oxigen	4,90
Stiren	benzen	1,00
	etilenă	0,36
Clorură de vinil	etilenă	0,50
	clor	0,61
	sau	
	acetilenă	0,60
	acid clorhidric	0,43
Acetat de vinil	etilenă	0,39
	oxigen	0,33
	acid acetic	0,72
Etilenglicol	etilenă	0,70
	oxigen	0,95
Acrilonitril	propilenă	0,40
	amoniac	0,43
Fenol, acetonă	benzen	1,00
	propilenă	0,60
Dimetiltereftalat	*p*-xilen	0,70
	metanol	0,50
Ciclohexan	benzen	0,94
	hidrogen	0,80
Caprolactamă	ciclohexan	1,00
Anhidridă ftalică	o-xilen sau	0,97
	naftalină	0,92
Dioctilftalat	etil hexanol	0,72
	anhidridă ftalică	0,40
Polietilenă	etilenă	1,05
Polipropilenă	propilenă	1,07
Policlorură de vinil		
	clorură de vinil	1,06
Polistiren	stiren	1,06
Fibre polinitril-acrilice	acrilonitril	1,06
Fibre poliamidice	caprolactamă	1,10

Industria chimică este o mare consumatoare de energie, ponderea acesteia în costul total al produselor fiind, în medie, de 10%. La produsele în a căror fabricație consumul de energie este foarte mare, cum este, de exemplu, cazul clorului, ponderea costului energiei crește pînă la 45% din costul total al acestuia. La carbid, ponderea energiei reprezintă 30% din costul total al acestuia, la oxigen 50%, la fosfor 30—40%, la fibrele chimice 40%, iar la unele sortimente de materiale plastice și cauciucuri sintetice pînă la 40%.

Datorită influenței directe a variației prețurilor materiilor prime asupra costului produsului finit, s-a studiat mărimea acestei influențe în cîteva cazuri reprezentative. Astfel, la o creștere a prețului gazelor naturale de 10%, costul amoniacului crește cu 5—6%. Creșterile reale ale prețurilor materiilor prime, în general, și ale celor energetice, în special, sînt mult mai mari, așa încît în prezent se studiază posibilitatea extinderii fabricației de hidrocarburi aromatice, a metanolului și a acetilenei din cărbuni sau din subprodusele cocseriilor.

Un alt element cu pondere în structura costurilor din industria chimică este manopera. Ca urmare a extinderii proceselor de automatizare și a creșterii capacităților de producție, se manifestă o tendință de scădere a ponderii costului manoperei în prețul de livrare al produselor chimice. Astfel, în S.U.A., ponderea manoperei în prețul de livrare a scăzut de la 21,2% în 1947 la 15,9% în 1970. Această tendință care reflectă evoluția productivității muncii se menține și în prezent.

Chem. Techn. 12, 1981.

M.L.

Un nou procedeu pentru fabricarea 1,4-butilenglicolului și a tetrahidrofuranului

Producția mondială de 1,4-butilenglicol în anul 1980 este estimată la circa 170 000 t, cu un indice mediu anual de creștere de 10% pentru actualul deceniu. Majoritatea producției este realizată prin procedeul Reppe pornind de la acetilenă și formaldehidă. Întrucît acetilena este greu de manipulat și necesită energie multă pentru prepararea ei, numeroși cercetători s-au orientat spre fabricarea 1,4-butilenglicolului pornind de la etilenă, propilenă sau butadienă. Majoritatea procedeelor puse la punct în laborator și aplicate industrial nu au fost însă satisfăcătoare, datorită cantităților mari de produse secundare ce rezultă în paralel. Aceste dezavantaje sînt depășite de noul procedeu, pus la punct de compania japoneză Mitsubishi.

Noul procedeu a început să fie industrializat încă din anul 1975, în anul 1980 fiind pusă în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție de 8 500 t/an și fiind în curs de construcție o instalație de 15 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în acest an.

Noul procedeu cuprinde următoarele faze:

— Acetoxilarea butadienei cu acid acetic și aer, cu formare de 1,4- diacetoxibutenă-2. Reacția decurge în fază lichidă, în proces continuu, într-un reactor cu pat fix umplut cu granule de cărbune, pe care este fixat telurul, drept catalizator, și paladiul, ca promotor. Butadiena, acidul acetic și aerul sînt introduse pe la partea superioară a reactorului. Pe la baza reactorului se separă produsele de oxidare, din care gazele sînt separate și recirculate cu ajutorul unui compresor centrifugal. Concentrația cu oxigen a gazelor reciclate este riguros controlată, pentru a fi menținută sub limitele de explozie, adaosul de aer proaspăt făcîndu-se, de asemenea, controlat. Procesul de acetoxilare decurge la o temperatură de 70°C și la presiunea de 70 at.

Activitatea catalizatorului scade treptat, astfel că după un an de funcționare trebuie regenerat. În acest scop, catalizatorul este evacuat din reactor și regenerat prin tratare cu agenți de reducere și oxidare, după care poate fi reutilizat.

Diacetoxibutenele se obțin prin eliminarea acidului acetic prin distilare la o temperatură de sub 190°C. După separare, acestea sînt supuse hidrogenării. Randamentul în 1,4-diacetoxibutenă-2 este de minimum 90%.

— Hidrogenarea 1,4-diacetoxibutenei-2 la 1,4-diacetoxibutan are loc în proces continuu, în fază lichidă, într-un reactor de hidrogenare cu pat fix, în prezența unui catalizator convențional de hidrogenare la temperatura de 60°C și la presiunea de 50 at. Randamentul în diacetoxibutan față de 1,4-diacetoxibutenă-2 este de minimum 98%.

— Hidroliza diacetoxibutanului la 1-acetoxi-4-hidroxibutan și 1,4- butilenglicol are loc la temperatura de 50°C cu ajutorul apei, în prezența unor rășini schimbătoare de ioni, cationice și anionice.

În procesul de hidroliză, apa este adăugată în exces, iar apa nereacționată, împreună cu acidul acetic format în timpul hidrolizei sînt separate cu ajutorul unei coloane de distilare.

— Amestecul de 1,4-butilenglicol, monoacetat și diacetatul nereacționat sînt introduse într-un al doilea reactor de hidroliză, în care se introduce apă proaspătă. Excesul de apă este din nou eliminat prin distilare într-o a doua coloană. Monoacetatul și diacetatul nereacționat sînt separate de 1,4-butilenglicol cu ajutorul unei coloane de distilare.

Acetații nereacționați sînt supuși unei operații de dezacetociclizare, care decurge în prezența unei rășini cationice, la temperatura de 60°C. Tetrahidrofuranul rezultat este separat prin distilare de acidul acetic, rezultînd un produs de înaltă puritate.

Randamentul de 1,4-butilenglicol și tetrahidrofuran față de diacetoxibutan este de peste 99%. Acidul acetic recuperat din operațiile de acetoxilare, hidroliză și dezacetociclizare este purificat printr-o distilare azeotropică. Din procesul de hidrogenare rezultă ca suprodus *n*-butilacetat.

Este de remarcat faptul că din acest procedeu nu rezultă ape reziduale și nici noxe poluante. Utilajele necesare pentru fazele în care reactanții sînt corosivi sînt placate cu oțel inoxidabil de tip 18—8.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de produse finite (1,4-butilenglicol și tetrahidrofuran, care rezultă în proporție de mol la mol) sînt următoarele:

— butadienă, kg_s	700
— hidrogen, Nm	300
— acid acetic, kg	20
— abur, t	8
— energie electrică, kWh	80
— apă de răcire, m^3	1000
— subproduse: acetat de butil, kg	20
1,2-butilenglicol, kg	150

Costul unei instalații cu o capacitate de producție de 15 000 t/an 1,4-butilenglicol și tetrahidrofuran este estimat la 21 mil. dolari.

Manopera necesară unei instalații cu capacitatea menționată se limitează la un șef de secție și, respectiv, la cîte un operator pe schimb.

Ținînd seamă de extinderea consumului de rășini de tipul polibutilentereftalatului și a celor poliuretanice, care folosesc ca materie primă 1,4-butilenglicolul, precum și de creșterea consumului de politetrametilenetenglicol, care folosește tetrahidrofuranul ca materie primă, autorii noului procedeu apreciază că el va cunoaște o extindere rapidă în viitorul apropiat.

Hydroc. Proc. 9/1981 M.L.

Obținerea izobutilenei prin cracarea metilterț-butileterului

Producția industrială de metilterț-butileter din fracțiunea C_4 rezultată din procesele de cracare cu vapori de apă sau de cracare catalitică cunoaște în prezent o dezvoltare extrem de rapidă. Conform unor estimări recente, producția de metilterț-butileter a țărilor vest-europene și a S.U.A. a crescut de la 130 000 t în anul 1977 la 560 000 t în anul 1980, previziunile pentru anul 1983 fiind de 2 000 000 t. Această dezvoltare va permite industrializarea unui procedeu italian de obținere a izobutilenei de mare puritate prin descompunerea termică în prezența unui catalizator adecvat. Odată cu izobutilena rezultă și metanolul care se reciclează în sinteza metilterț-butileterului, situație în care fracțiunea C_4 devine o materie primă prețioasă nu numai pentru obținerea unor benzine cu indici octanici superiori (metilterț-butileterul înlocuind tetraetilplumbul, care este puternic poluant), ci și pentru obținerea izobutilenei de mare puritate.

Noul procedeu constituie o alternativă la procedeele curente folosite pentru separarea izobutilenei prin extracție cu acid sulfuric, prin separare cu ajutorul sitelor moleculare sau prin deshidratarea alcoolului butilic terțiar.

Conform afirmațiilor autorilor, noul procedeu de obținere a izobutilenei prezintă avantajul absenței totale a problemelor de poluare a mediului sau de coroziune, pe care le ridică extracția cu acid sulfuric, și a independenței față de alcoolul butilic terțiar, care se obține ca subprodus la sinteza propilenoxidului.

Puritatea produsului în cazul izobutilenei are o importanță mai mare decît în cazul multor materii prime organice similare.

Astfel, pentru fabricarea butilcauciucului, a poliizobutilenei, a terț-butilfenolului, a terț-butilaminei, a terț-butilmecaptanului, a acidului pivalic și a metacrilonitrilului, izobutilena trebuie să aibă o puritate de peste 99%.

La fabricarea izoprenului și a acidului metacrilic, izobutilena trebuie să aibă o puritate de peste 90%. Izobutilena cu o concentrație de peste 50% poate fi utilizată la fabricarea metilterț-butileterului, a alcoolului butilic terțiar, a polibutinelor, a diizobutilenei și a alcoolilor C_5.

Avîndu-se în vedere utilizările multiple ale izobutilenei, consumul acesteia în țările vest-europene și în S.U.A. a crescut de la 790 000 t în anul 1977 la 1 230 000 în anul 1980, previziunile pentru anul 1983 fiind de 2 450 000 t.

Reacția dintre metanol și izobutilenă, cu formarea de metilterț-butileter, este reversibilă, descompunerea acestuia din urmă în cei doi componenți fiind favorizată de creșterea temperaturii.

Reacția de descompunere fiind o reacție endotermică (15,6 kcal/mol la temperatura de 25°C, în fază gazoasă), s-a constatat că la presiunea atmosferică metilterț-butileterul se descompune în proporție de 90%, la temperatura de 120°C, și în proporție de 98%, la 160°C.

Creșterea presiunii de lucru are un efect negativ asupra echilibrului de descompunere a metilterț-butileterului în fază gazoasă. Astfel, la presiunea de 7 at și la temperatura de 160°C, gradul de descompunere a metilterț-butileterului este de numai 92%.

În procesul de descompunere termică a metilterț-butileterului apar, însă, pierderi de materii prime, ca urmare a formării unor subproduse.

Astfel, se creează pierderi de izobutilenă, ca urmare a formării de di-și triizobutilene, și pierderi de metanol, ca urmare a formării dimetileterului. Datorită formării apei în procesul de condensare a metanolului la dimeteleter, aceasta hidrolizează izobutilena la alcool butilic terțiar, o nouă sursă de pierderi de izobutilenă.

Cercetătorii italieni au studiat posibilitatea folosirii unui catalizator care să asigure, paralel cu o selectivitate ridicată, și o perioadă de utilizare îndelungată. Din cercetările făcute cu diverși catalizatori a rezultat că cele mai bune rezultate se obțin cu gama-alumină. Ulterior, ei au adus unele îmbunătățiri acestui catalizator, modificîndu-i suprafața cu silice. În acest scop ei au tratat gama—alumina cu tetraalchilortosilicați, metoda de preparare a catalizatorului constituind obiectul unui brevet.

Cercetările legate de descompunerea termică a metilterț-butileterului la izobutilenă și metanol s-au efectuat într-un microreactor tubular, încălzit în baie de ulei. Toate cercetările au fost efectuate la presiunea de 7 at și la temperaturi variind între 170 și 280°C. În aceste condiții, randamentul de descompunere a variat între 70 și 100%, iar selectivitatea la izobutilenă de peste 98%.

Selectivitatea la metanol, între limitele de temperaturi menționate, a fost de 94%. Ca subproduse au rezultat diizobutilena, dimetileterul și apa. Datorită faptului că în experimentările efectuate s-a constatat că în timp relativ scurt catalizatorul se dezactivează, s-a trecut la efectuarea de experimentări în proces continuu, pentru stabilirea duratei de utilizare a catalizatorului între două regenerări. Menținîndu-se temperatura de 220°C și presiunea de 7 at, s-a constatat că după 2 000 de ore de funcționare continuă, selectivitatea la metanol este de 97,4%, iar la izobutilenă de 99,4%. Regenerarea catalizatorului s-a făcut prin procedee convenționale, respectiv prin insuflarea de aer la temperatura de 400—420°C. Conținutul în carbon al catalizatorului, care după 2 000 ore de funcționare a fost de 4—5%, a fost redus după regenerare la sub 0,3%, iar proprietățile fizice (porozitate, suprafață specifică etc.) ale catalizatorului regenerat au fost identice cu cele ale catalizatorului proaspăt.

Produsele rezultate din descompunerea termică a metilterț-butileterului în condițiile arătate sînt condensate, distilate, iar izobutilena rezultată este spălată cu apă.

Prin această purificare se obține o izobutilenă cu un conținut de minimum 99,5% gr. și cu următoarele impurități:

— 1-butene	0,02%
— 2-butene	0,02%
— diizobutilenă	urme
— metanol	5 p.p.m.
— eteri	5 p.p.m.

Pe baza cercetărilor de pilot, autorii procedeului au elaborat procedeul pe scară industrială de obținere a izobutilenei pure în două variante:

— varianta I în care o parte din producția de metilterț-butileter este destinată preparării benzinelor (circa 30% din producție), iar restul (70%), obținerii izobutilenei pure;

— varianta II, în care metilterț-butileterul este folosit integral la prepararea izobutilenei.

Din analiza comparativă a celor două variante rezultă că varianta I este mai avantajoasă întrucît se renunță la o secție de purificare a metilterț-butileterului reciclat, care poate fi folosit ca adaos la benzine, și se asigură o mai mare

flexibilitate a producției în funcție de cererile pieței pentru fiecare din produse.
Hydroc. Proc. 8/1981

M.L.

Extracția selectivă a hidrogenului sulfurat din gaze cu ajutorul metildietilaminei

În numeroase procese de purificare a gazelor este necesară extracția selectivă a hidrogenului sulfurat dintr-un amestec de hidrocarburi conținînd și bioxid de carbon. Pe această linie, compania franco-canadiană Aquitaine a pus la punct un procedeu de extracție selectivă ce folosește metildietilamina.
Procedeul este aplicabil atît pentru purificarea gazelor conținînd hidrogen sulfurat, cît și pentru concentrarea acestuia dintr-un amestec de gaze, pentru utilizarea lui la recuperarea sulfului. De asemenea, el permite valorificarea sulfului din gazele reziduale rezultate din instalațiile Claus. În acest caz, gazele ce părăsesc ultima treaptă de cataliză sînt trecute printr-un reactor în care toți compușii sulfului sînt transformați în hidrogen sulfurat. După răcirea gazelor, ele sînt spălate cu metildietilamină, care îl reține integral și îl introduce în instalația de recuperare a sulfului. În recuperarea secundară a țițeiului, din zăcăminte injecția de bioxid de carbon, care are ca efect scăderea viscozității țițeiului, cîștigă din ce în ce mai mult teren. Întrucît bioxidul de carbon necesar în acest scop se obține prin arderea reziduurilor petroliere, el conține de cele mai multe ori și hidrogen sulfurat, care poate impurifica zăcămîntul în care este injectat. Purificarea acestuia se face tot prin extracție selectivă cu metildietilamină. În general, separarea hidrogenului sulfurat dintr-un amestec de gaze se poate realiza fie prin absorbție, fie prin reacții chimice.
Compania Aquitaine, după mai mulți ani de cercetări, a renunțat la separarea hidrogenului sulfurat prin absorbție, datorită dezavantajelor pe care aceste procedee le prezintă, și a trecut la utilizarea de amine terțiare. Dintre acestea, metildietilamina s-a dovedit a prezenta cele mai mari avantaje. Cu ajutorul acestora, desulfurarea selectivă a gazelor are loc în contracurent într-o coloană cu talere, al căror necesar depinde de gradul de purificare urmărit și de conținutul în bioxid de carbon al amestecului de gaze supus purificării. Pe baza experimentărilor efectuate, procedeul de purificare a fost aplicat industrial în mai multe instalații, care au fost adoptate condițiilor diferite în care au trebuit să funcționeze. Astfel, la instalațiile de purificare a gazelor naturale de la Lacq, echipate cu instalații de separare a hidrogenului sulfurat, cu ajutorul dietilaminei rezultă după separare un hidrogen sulfurat cu o concentrație de 60% care era folosit la obținerea compușilor organici cu sulf. Prin înlocuirea dietilaminei cu metildietilamină, s-a obținut un hidrogen sulfurat cu o concentrație minimă de 88%.
La purificarea gazelor naturale extrase din Marea Nordului, care aveau un conținut de hidrogen sulfurat între 7 și 15 mg sulf/Nm^3, prin spălarea acestora cu metildietilamină, gazul tratat a rămas cu un conținut de 2 mg sulf/Nm^3.
Pentru injecția de bioxid de carbon în zăcămintele de țiței epuizate, în Canada se construiesc două instalații mari pentru obținerea acestuia, și anume una de 1300 t/zi și alta de 800 t/zi, amîndouă urmînd a fi echipate cu instalații de purificare cu metildietilamină.
Aminele terțiare formează cu hidrogenul sulfurat hidrosulfuri care prin încălzire se descompun. La regenerarea metildietilaminei, și, respectiv, la recuperarea hidrogenului sulfurat se consumă mai puțină energie, decît în cazul folosirii altor amine (metiletilamină, diizopropilamină, dietilamină etc.). Din cercetările efectuate a rezultat, de asemenea, că în cazul folosirii metildietilaminei și viteza de coroziune a oțelurilor carbon necesare construirii instalației este minimă, respectiv 0,04 mm/an. Această valoare determinată în laborator a fost confirmată practic și în instalațiile industriale.
Un alt avantaj important al utilizării metildietilaminei constă în faptul că nu se produc în timpul procesului produse secundare, așa cum se produc în cazul utilizării altor amine, iar în timpul exploatării instalației nu se formează spume. Consumul de energie electrică și de abur pe mia de metri cubi de gaze purificate este în medie de 20%, în cazul folosirii metildietilaminei, față de cele realizate în cazul folosirii dietilaminei. Costul instalațiilor la capacități egale este, de asemenea, mai redus în cazul noului procedeu.
Hydroc. Proc. 8, 1981

Unele tendințe în fabricarea acidului sulfuric

La cea de-a cincea Conferință internațională a sulfului, care a avut loc la Londra în luna noiembrie 1981, s-au discutat printre altele și principalele probleme tehnologice din fabricația acidului sulfuric în actualul context de reducere a poluării mediului înconjurător și de îmbunătățire a randamentelor energetice. Din referatele prezentate se desprind următoarele aspecte:
— Consumul mondial de acid sulfuric, cu toată recesiunea economică din țările capitaliste, a crescut de la 90 mil. t. în anul 1969, la circa 140 mil. t. în anul 1980. Principalii consumatori de acid sulfuric sînt industria îngrășămintelor fosfatice, prelucrarea țițeiului, industria de pigmenți și coloranți, decaparea oțelului, fabricarea explozivilor, cea a detergenților și a unor materiale plastice și fibre sintetice. În cantități mai mici acidul sulfuric se consumă în industria de medicamente, în cea a compușilor fluorurați, precum și în extracția și purificarea unor metale neferoase. Ca urmare a creșterii prețului țițeiului, consumul mondial de acid sulfuric a avut un declin în perioada 1974—1976, dată de la care consumul a reînceput să crească lent, dar în mod continuu.
— Din punct de vedere tehnologic, metoda de fabricare nu s-a modificat principial în ultimii 40 de ani. Cu toate acestea, s-au adus unele îmbunătățiri, (dubla absorbție, dublu contact), impuse, în principal, de reducerea poluării mediului înconjurător. O altă îmbunătățire ce trebuie, de asemenea, semnalată și care a fost experimentată pe scară relativ redusă constă în realizarea conversiei catalitice a bioxidului de sulf în trioxid de sulf, în prezența unui catalizator în pat fluidizat. Acest procedeu va permite utilizarea unor gaze mai concentrate în bioxid de sulf, ca, de exemplu, cele ce rezultă din noua generație de cuptoare pentru prăjirea sulfurilor, cu efecte pozitive asupra investiției specifice și a randamentelor de recuperare a energiei termice.
În opoziție cu procedeul descris, trebuie semnalat, de asemenea, un alt procedeu nou, nu mai puțin lipsit de interes, care permite obținerea de acid sulfuric din gazele foarte sărace rezultate din metalurgia neferoasă și care pînă acum au fost răspîndite în atmosferă.
În ceea ce privește instalațiile de ardere a sulfului, studiile cinetice și termodinamice efectuate recent au dus la concluzia că arzătoarele de sulf trebuie reproiectate pentru obținerea în proporții apreciabile, direct, a trioxidului de sulf, fapt ce reduce substanțial instalația de cataliză propriu-zisă.
Din referatele prezentate a rezultat, de asemenea, că în prezent există toate condițiile ca fabricarea acidului sulfuric în noile instalații să satisfacă cele mai exigente condiții de prevenire a poluării mediului înconjurător. De asemenea, din aceleași lucrări a rezultat că noile procedee hidrometalurgice sau biologice care se află abia la început, vor putea înlocui în mare parte actualele procedee pirometalurgice și vor produce în paralel cu metalele respective, în funcție de procedeul folosit, sulf elementar sau acid sulfuric diluat.
— Creșterea prețurilor materiilor prime energetice a generat în ultimii ani pe plan mondial un amplu program de cercetări pentru mărirea gradului de recuperare a căldurii în industria acidului sulfuric. Pe această linie, în afara perfecționării sistemelor de recuperare a căldurii de reacție provenită de la oxidarea catalitică a bioxidului de sulf sub formă de abur de înaltă presiune, s-au pus la punct noi sisteme și aparate pentru recuperarea căldurii din circuitele de acid de temperatură mai mică, precum și materialele de construcție corespunzătoare, constatîndu-se cu acest prilej că problema coroziunii sistemelor de recuperare a căldurii se pune mult mai acut decît s-a crezut anterior.
Dar cea mai importantă problemă în industria acidului sulfuric nu este de fapt fabricarea acestuia, ci valorificarea deșeurilor rezultate ca urmare a utilizării lui. Spre deosebire de alte produse

chimice a căror compoziție se regăsește sub o formă sau alta în produsele în care acestea sînt utilizate ca materie primă, majoritatea acidului sulfuric utilizat nu se regăsește în produsele finite, la a căror fabricație este folosit, și ca urmare constituie un deșeu pentru mediul înconjurător. Există în principiu două excepții față de această situație, superfosfatul simplu și sulfatul de amoniu, singurele produse de mare tonaj în a căror fabricație acidul sulfuric nu rezultă ca deșeu. La fabricarea acidului fosforic, însă, fosfoghipsul, care conține în afara sulfatului de calciu, fluor și alte impurități (și în unele cazuri și compuși radioactivi), constituie un deșeu ce nu și-a găsit utilizări pe măsura cantității produse.

Acidul sulfuric folosit la prelucrarea țițeiului, în principal drept catalizator, devine după utilizare un nămol vîscos, ce conține un amestec de compuși organici și chiar și anorganici, care nu și-a găsit încă o utilizare. Din industria de sinteză organică acidul sulfuric folosit rezultă în final sub forma unui deșeu cu un grad variat de concentrație și de impurificări, de asemenea greu de valorificat.

În industria pigmenților, la fabricarea bioxidului de titan, acidul sulfuric folosit rezultă diluat și contaminat cu săruri de fier sau de alte metale, ca și acidul sulfuric diluat rezultat de la decaparea oțelurilor. Exemple similare se pot da și din alte ramuri ale industriei chimice în care acidul sulfuric este utilizat.

Toate aceste aspecte au dus la necesitatea realizării unor procedee noi care fie că înlocuiesc acidul sulfuric cu un alt acid, fie că permit valorificarea deșeurilor rezultate.

Pe această linie, în unele comunicări s-au semnalat că pentru țările în curs de dezvoltare s-au elaborat unele procedee eficiente de obținere a îngrășămintelor fosfatice prin alte metode decît cele convenționale pe cale umedă și care nu produc ca subprodus fosfogipsul.

O altă grupă de comunicări s-au axat pe recuperarea acizilor epuizați prin reconcentrare, oxidare și descompunere. Recuperarea acidului sulfuric rezidual constituie o problemă din ce în ce mai acută a industriei chimice pe plan mondial, și cercetările care se întreprind permit să se întrevadă noi progrese în viitorul apropiat.

Sulphur 156, 1981.

L.B.

Un nou procedeu pentru prăjirea piritelor în cuptoare de tip ciclon

Deși pe plan mondial materia primă cu ponderea cea mai mare în fabricarea acidului sulfuric continuă să fie sulful elementar, creșterea rapidă a prețului acestuia în ultimul deceniu, ca urmare a creșterii prețurilor resurselor energetice, reorientează pe producătorii de acid sulfuric din țările ce nu dețin zăcăminte de sulf nativ spre folosirea unor materii prime mai ieftine, cum sînt piritele.

Pe această linie, o serie de țări, ca Spania, India, Grecia, Turcia și R. P. Ungară, au stabilit programe de dezvoltare a extracției de pirite din zăcămintele proprii, în vederea utilizării lor la fabricația acidului sulfuric, paralel cu valorificarea cenușilor de pirite în siderurgie. Procedeele uzuale de prăjire a piritelor folosesc cuptoare în pat fluidizat, care, în principal, în funcție de anumite detalii constructive și funcționale, pot fi grupate în următoarele patru tipuri, denumite după numele întreprinderii posesoare a licenței: Giprochim – U.R.S.S. Chemadex-Polonia, Lurgi-R. F. Germania și Monsanto – S.U.A.

Necesitatea valorificării metalelor neferoase și, în special, a cuprului existent în mici cantități în pirite, precum și perfecționarea continuă a procedeelor de flotație a piritei au impus o măcinare cît mai fină a acestora. Această situație, care a dus în mod inerent la reducerea randamentului de obținere a bioxidului de sulf (care scade odată cu reducerea diametrului granulelor de pirită), nu a putut fi remediată decît printr-o creștere a investiției specifice a instalațiilor de prăjire și a costurilor de exploatare. Un alt dezavantaj al cuptoarelor cu pat fluidizat îl constituie depozitarea și valorificarea cenușii rezultate din prăjirea piritelor. În cazul cuptoarelor cu pat fluidizat, cenușa rezultată se prezintă sub forma unei pulberi foarte fine, care conține pînă la 65% fier, 3% sulf și 3% metale neferoase (cupru, zinc, plumb, seleniu, telur și altele).

În majoritatea instalațiilor de acid sulfuric ce folosesc ca materie primă pirita, cenușile sînt depozitate în halde care constituie o permanentă sursă de poluare a mediului înconjurător. Pe plan mondial sînt puține instalații de recuperare a fierului din cenușile de pirită, datorită faptului că astfel de instalații implică investiții mari și aduc beneficii mici. Folosirea acestor cenuși la fabricarea cimentului, duce la pierderea conținutului de metale neferoase.

Recuperarea cenușii din gazele rezultate de la prăjire este, de asemenea, o problemă complicată, întrucît procedeele cunoscute implică temperaturi ridicate și instalații costisitoare, ceea ce se reflectă negativ în prețul de cost al acidului sulfuric. Tot costisitoare este și operația de dezarsenizare a cenușii, în cazul în care piritele conțin și compuși de arsen. Toare aceste aspecte negative duc la concluzia că procedeele actuale de prăjire a piritei în pat fiuidizat trebuie substanțial îmbunătățite.

Pornind de la aceste premise, compania poloneză Chemadex din Cracovia a elaborat un nou procedeu pentru prăjirea piritelor în cuptoare de tip ciclon, simbolizate cu NPC/RZ. Aceste cuptoare, care constituie un progres față de camerele de topire de tip ciclon și de reactoarele de tip ciclon cu reverberație, folosite în procesele metalurgice, dețin una din cele mai mari încărcări termice cunoscute pentru acest tip de echipament, și anume 6,9 mil. kcal/h și m volum de cameră.

Din probele efectuate a rezultat că din procedeul de prăjire care decurge la temperatura de 1800°C rezultă bioxid de sulf și oxizi ai metalelor neferoase sub formă de vapori, în timp ce oxizii de fier rezultă în stare topită, în loc de pulberi, ca în cuptoarele cu pat fluidizat. Cuptorul de tip ciclon (NPC/RZ) cuprinde următoarele compartimente: camera ciclon; două reactoare de tip ciclon; camera de separare.

Camera ciclon, care este amplasată la partea superioară a cuptorului, în centrul acestuia, și este de formă cilindrică verticală, este echipată tangențial cu o duză prin care se introduce aer preîncălzit. Sub duză este amplasat un injector, prin care se introduce combustibilul necesar încălzirii. În partea opusă duzei, sînt două guri de evacuare a gazelor de ardere conectate cu partea superioară a celor două reactoare de tip ciclon. Pe la partea cilindrică superioară a acestora se introduce pirita, care este antrenată de gazele fierbinți din camera ciclon și curge tangențial pe la partea conică a ciclonului, sub forma unui vîrtej. La baza celor două cicloane se află o cameră de separare în care se colectează topitura de oxizi de fier, ce se evacuează pe la partea inferioară a acesteia.

Cuptorul este construit din oțeluri refractare similare celor folosite la cazanele de abur. În interior el este căptușit cu material ceramic.

Noul cuptor a permis cercetătorilor polonezi să elaboreze un procedeu nou de fabricare a acidului sulfuric, intitulat procedeul Chemadex. Ca materie primă în acest procedeu s-a utilizat pirită flotată, respectiv deșeurile rămase de la flotația minereurilor de cupru. Această materie primă are o compoziție și o structură granulometrică care variază în următoarele limite:

— sulf total	39—49%
— zinc	sub 1%
— plumb	sub 2%
— cupru	sub 1%
— arsen	sub 6%
— umiditate	sub 1%
— diametrul granulelor, mm:	
2—0,2	1—10%
0,5—0,06	15—20%
0,06—0,00	70—80%

Instalația de acid sulfuric pe baza procedeului Chemadex cuprinde un cuptor de tip ciclon, o linie de răcire a gazelor și un schimbător de căldură multifuncțional cu pat fluidizat. Aerul atmosferic este introdus cu ajutorul unei suflante în spațiul tubular al schimbătorului cu pat fluidizat, în care se încălzește pînă la temperatura de 800°C, de unde este trecut în camera ciclon a cuptorului. În această cameră, cu ajutorul combustibilului introdus, el este încălzit la temperatura de 1000°C, înainte de a intra în cele două reactoare de tip ciclon ale cuptorului. În cele două reactoare pirita este oxidată în fracțiuni de secundă, randamentul de combustie al sulfului fiind de 97—98%. În ceea ce privește sulfurile metalelor neferoase existente în pirită,

ele se descompun parțial în oxizi, metalele rămînînd sub formă de sulfuri numai în mici cantități. Arsenul existent în pirită sub formă de sulfați și carbonați este transformat în sulfuri și oxizi, de asemenea volatili. Oxizii de fier rezultați prin prăjirea piritelor se colectează în stare topită și după evacuare se granulează, diametrul granulelor rezultate variind între 1 și 5 mm.

Bioxidul de sulf rezultat din cuptor este prerăcit cu regenerare de abur și apoi introdus în schimbătorul de căldură cu pat fluidizat. În acest schimbător, gazele conținînd bioxid de sulf (între 10 și 14%, în funcție de conținutul în sulf al materiei prime folosite) trec printr-un strat fluidizat de nisip de cuarț, în care sînt imersate fasciculele tubulare ale circuitelor de aer. În acest schimbător de căldură cu pat fluidizat se condensează atît metalele neferoase antrenate sub formă de vapori, cît și particulele de oxizi de fier, rezultînd un concentrat de metale neferoase. Gazele ce se evacuează din acest schimbător pe la partea superioară și care conțin particule solide antrenate sînt trecute printr-un scruber, de unde rezultă, sub formă de șlam, un concentrat de metale neferoase. Gazele astfel purificate sînt trecute printr-o coloană de uscare și introduse în instalația de acid sulfuric, în care sobele de contact sînt de construcție nouă, cu talere verticale și schimbătoare de căldură interne.

Condițiile de funcționare pentru o instalație Chemadex, cu o capacitate de ardere a piritei de 20 t/h, sînt următoarele:

— conținutul în sulf al piritei	39—49%
— umiditatea piritei	sub 8%
— temperatura de combustie	1800°C
— consum de combustibil kcal/kg pirită uscată	73,6—13,4
— producția de abur de 7 at, t/h	32,6—37,5
— concentrația în SO_2 a gazelor, %	11—15,5
— producția de oxizi de fier, t/h	12,3—12,9
— producția de concentrat de metale neferoase, kg/h	400—500
— conținut de sulf al oxizilor de fier	sub 0,8%.

Un cuptor de tip ciclon cu o capacitate de prelucrare de 20 t/h are dimensiunile de 3×5 m, înălțimea de 6 m și cîntărește 36 t, în timp ce un cuptor de aceeași capacitate cu pat fluidizat are diametrul de 13 m, înălțimea de 15 m și greutatea de 480 t.

Experții polonezi apreciază că diferența de investiții între o instalație de prăjire a piritei în pat fluidizat și una cu cuptor tip ciclon este de circa 20% în favoarea ultimei.

Principalele avantaje ale noului procedeu sînt următoarele:

— permite utilizarea unor pulberi fine de pirită;

— recuperarea căldurii cu ajutorul schimbătorului cu pat fluidizat elimină procesele de degradare a fasciculelor tubulare la acțiunea arsenului și a metalelor neferoase existente în gaze;

— randamentul de recuperare a căldurii cu ajutorul fasciculelor tubulare imersate în patul fluidizat este de șapte ori mai mare decît în cazul recuperării căldurii prin schimbătoarele de căldură convenționale gaz—gaz;

— permite recuperarea integrală a oxizilor de fier și a metalelor neferoase existente în pirită, cu excepția cuprului și a 20—30% din zincul existent.

Din experimentările făcute cu pirită din Uniunea Sovietică (conținînd 39% sulf), la un debit de 18,8 t/h, s-au obținut 434,6 kg/h șlam și pulberi ce au avut următorul conținut : 121,8 kg zinc, 34,8 kg plumb, 45,9 kg trioxid de arsen și 1,6 kg seleniu, telur, argint și cadmiu, restul fiind oxizi de fier.

În ceea ce privește oxizii de fier granulați, aceștia conțin sub 0,8% sulf și pot fi utilizați ca aditivi de sinterizare, în proporție de 5—10%, la pregătirea minereurilor de fier.

Gazele rezultate, conținînd 11,1% bioxid de sulf, au ca impurități numai 5 g/Nm³ oxizi de fier, ceea ce simplifică considerabil operațiile de purificare.

Procedeul Chemadex permite și utilizarea cenușilor rezultate din prăjirea piritei în pat fluidizat, ca adaos în proporție de 10—20% la piritele ce conțin peste 45% sulf.

În condițiile Poloniei, costurile de producție ale noului procedeu sînt similare cu cele cu pat fluidizat, dar beneficiul este mai mare cu 33%, datorită valorificării oxizilor de fier (551 kg/t acid sulfuric) și metalelor neferoase (19 kg/t acid sulfuric conținînd circa 40% metale).

De asemenea, procedeul prezintă substanțialul avantaj al eliminării neajunsurilor privind depozitarea cenușilor. Acest procedeu nu a fost încă industrializat, instalația-pilot, cu o capacitate de prelucrare de 3 t/h, dovedindu-se fiabilă după o durată de funcționare de 7 500 ore.

Sulphur 156, 1981 L.B.

Procedeu de îndepărtare selectivă a H_2S

Pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat dintr-un flux de gaz care conține bioxid de carbon, Sivalls Inc. a pus la punct un procedeu "Slurrisweet", care inițial a fost proiectat pentru tratarea fluxurilor de gaze, care conțin pînă la 360 p.p.m. Prin acest procedeu, hidrogenul sulfurat este îndepărtat utilizînd un compus cu fier foarte activ, dar, spre deosebire de procedeul cu burete de oxid de fier, care este un procedeu uscat, în acest caz compușii cu fier sînt conținuți într-un nămol apos. Echipamentul de bază constă dintr-un scruber pentru gazul care intră, un încălzitor indirect, un turn de contact și un scruber pentru gazul care iese. Gazul acid care intră în sistem trece întîi printr-un scruber, proiectat să îndepărteze orice lichid antrenat, și apoi este încălzit indirect într-o baie de apă, pentru a ridica temperatura cu aproximativ 5,5°C. De la încălzitor gazul trece în vasul de contact, în care este îndepărtat hidrogenul sulfurat. Acest vas este parțial umplut cu inele de oțel inoxidabil (umplut 3/4), și pînă la jumătate este umplut cu soluție „Slurrisweet". Sistemul este astfel proiectat încît se poate lucra continuu aproximativ 30 de zile; după această perioadă, soluția uzată este îndepărtată din partea de jos a turnului, care este încărcat cu soluție proaspătă. Lichidul antrenat în gazul desulfurat care iese din turnul de contact este îndepărtat într-un scruber similar cu cel de la intrarea în sistem.

Sulphur, nr. 157, 1981, p. 34
L. B.

O nouă substanță utilizată pentru tratarea apelor

Policlorosulfatul de aluminiu — WAC — fabricat de PCUK la uzinele de la Pierre-Bénite (Rhône) este utilizat pentru tratarea apei potabile, precum și a apelor reziduale industriale provenite, în special, din industriile siderurgică, de hîrtie, petrolieră și chimică.

WAC accelerează și ameliorează procesul natural de decantare. El atrage impuritățile în suspensie, și în contact cu ele formează „flocoane", care precipită la fundul bazinelor de tratare a apelor, și este eliminat împreună cu impuritățile. Acțiunea sa este de două ori mai mare decît a altor produse utilizate pentru epurarea apelor și, de aceea, se utilizează în doze mult mai mici. Decantarea este mult mai rapidă și eficientă chiar și pe timp rece. Toate aceste avantaje permit creșterea capacităților de tratare a instalațiilor și fac decantarea ușoară tot timpul anului.

Informations Chimie, nr. 218, 1981, p. 122.
L. B.

Societatea Sapchim, o filială a lui Sanofi, a pus în funcțiune, recent, la uzina de la Sisteron, prima instalație de producere continuă a clorhidratului de clorură de *p*-hidroxifenilglicină. Capacitatea de producție a acestei instalații este de peste 250 t/an. Clorhidratul de clorură de *p*-hidroxifenilglicină este utilizat la sinteza unor antibiotice.

Informations Chimie, nr. 218, 1981, p. 121
L. B.

Îngrășăminte complexe

$NH_4H_2PO_4$ și ghips s-au produs simultan cu o reducere substanțială a formării depozitelor corosive sau a aglomerărilor. Materia primă fosfatică este descompusă cu H_3PO_4 pentru a forma $Ca(H_2PO_4)_2$. O parte din fluor s-a eliminat din mediul reactiv odată cu compușii volatili și prin precipitare ca substanțe insolubile. $Ca(H_2PO_4)_2$ a reacționat cu $(NH_4)_2SO_4$ în prezența H_2O, pentru a forma ghips și $NH_4H_2PO_4$. Este de preferat ca apatita să conțină un raport în greutate F: SiO_2 de 1,5 — 2: 1 și 0,5—1,5% în greutate compuși cu Na exprimați ca Na_2O. H_3PO_4 conține 27—30% P_2O_5 și 2—3% H_2SO_4 liber. Descompunerea se face la 60—70°C, iar gazele volatile sînt îndepărtate cu ajutorul unui ventilator.

Fertilizer Abstracts, nr. 12, 1981, p. 390, 2 631.
L. B.

• cooperare - dezvoltare

Societatea Coppée — Rust a semnat un contract cu Chemokomplex din R. P. Ungară pentru extinderea instalației de uree de la Retfürdo. Instalația își va dubla capacitatea de la 100 000 la 200 000 t/an și se va baza pe procedeul Stamicarbon. De asemenea, se va construi o instalație de tratare a apelor reziduale care o va înlocui pe cea existentă.

Fertilizer International, nr. 150, 1981, p. 10

L.B.

Societățile Fosforica Expanol Sa (FESA) și Empresa Nacional del Uranio SA vor construi o instalație care va recupera 125 t/an oxid de uraniu de la instalația FESA de acid fosforic, de 400 000 t/an, de la Huelva. Tehnologia instalației a fost pusă la punct de National Energy Board, în colaborare cu FESA, și procedeul a fost recent vîndut în Mexic, lui Fertimex, pentru un proiect similar la Pajaritos.

Phosph. & Potas. nr. 115, 1981 p. 14

L.B.

La Houston Ship Channel, societatea Petro-Tex, o filială a lui Tenneco, va construi o instalație de diizobutilenă, care va avea o capacitate de 27 000 t/an și se va baza pe tehnologia proprie a lui Petro-Tex. Diizobutilena este utilizată în industria cauciucului, a agenților activi de suprafață și a antioxidanților.

Informations Chimie nr. 218 1981, p. 110,

L.B.

Societatea Lurgi va pune în funcțiune, la Sabac (Iugoslavia), o instalație de acid fosforic și de îngrășăminte ternare, care se va baza pe procedeul Fissons. Pentru alimentarea instalației de acid sulfuric vor exista două cuptoare: unul cu o capacitate de 650 t/zi pirită și altul cu o capacitate de 270 t/zi blendă. Instalația va produce 250 t/zi acid fosforic de 50—54% P_2O_5 și 6—10 combinații de îngrășăminte NPK.

Informations chimie, nr. 218, 1981, p. 122.

L.B.

În India, Societatea Gujarat Petrosynthese va construi o instalație de fabricare a polibutenelor cu o capacitate de 5 000 t/an, care va utiliza tehnologia pusă la punct de Cosden Technology Inc. din S.U.A. În prezent, cererea de polibutene din India este de aproximativ 3000 t/an și se prevede că în anul 1986 va ajunge la 5 500 t. Instalația va intra în funcțiune în anul 1983 și în primul an va fi utilizată 50% din capacitate, ajungînd la 90% în al 4-lea an.

Eur. Chem. News, nr. 1009, 1981, p. 30

L.B.

Societatea Akzo Zout Chemie din Olanda va moderniza instalația sa de sodă calcinată de la Delfzijl care are o capacitate de 400 000 t/an. Lucrările vor începe în acest an, capacitatea va rămîne aceeași, iar numărul camerelor de comandă se va reduce de la 5 la 2, care vor fi modernizate.

Se va ține seama în același timp de legislația privind protecția muncii și a mediului înconjurător.

Eur. Chem. News, nr. 1009, 1981, p. 29

L.B.

În Nigeria în Statul Imo va începe construcția unui complex mare de îngrășăminte în primăvara anului 1983. Proiectul care cuprinde trei faze este denumit „Ukwa Multinutrient Fertilizer Manufacturing Project" și se va întinde pe o perioadă de 5 ani utilizînd pentru întregul complex tehnologia Fisons. În prima fază se vor produce un total de 500 000 t/an îngrășăminte NPK din care 330 000 t/an 15:15:15, 100 000 t/an 20:20:0, 25 000 t/an 26: 12: 0 și 45 000 t/an alte formulări. În faza a doua se vor produce 92 000 t/an superfosfat simplu și triplu. Faza finală va cuprinde instalații pentru fabricarea acidului fosforic, a 30 000 t/an fosfat diamoniacal, a 330 000 t/an ghips, care va fi utilizat în industria de ciment și a 100 t/an fluosilicat de sodiu.

Eur. Chem. News, nr. 1012, 1981, p.21.

L.B.

Societatea E.M.S. Inventa din Elveția va furniza Chinei o instalație de poliester, a cărei capacitate anuală va fi de 5 500 t fibre poliesterice preorientate. Cheltuielile de investiții sînt estimate la 11 mildolari. Instalația va fi situată la Xinhui și va intra în funcțiune în anul 1983.

Eur. Chem. News, nr. 1012, 1981, p. 21

L.B.

Societatea Thai Polyphosphate & Chemicals Co. Ltd., înființată printr-o convenție între Albright & Wilson din S.U.A. și Thai Rayon, va construi în Tailanda, lîngă Bangkok, o instalație pentru fabricarea tripolifosfatului de sodiu, o materie primă de bază pentru industria detergenților sintetici. Instalația va avea inițial o capacitate de 20 000 t/an și este prevăzută să intre în funcțiune la sfîrșitul anului 1983.

Eur. Chem. News, nr. 1010, 1981, p. 31

L.B.

În U.R.S.S., la Volgograd, societatea Lurgi din R. F. Germania va construi o nouă instalație de pesticide, care va avea o capacitate de 5 000 t/an. În cadrul planului de creștere cu 40%, în următorii 5 ani, a producției agenților de protecție a plantelor, se va mai construi o instalație de pesticide la Ufa, care va avea o capacitate de 10 000 t/an.

Eur. Chem. News, nr. 1010, 1981, p. 32

L.B

În cadrul proiectului de extindere a industriei de îngrășăminte din Indonezia, societatea japoneză Hitachi Engineering and Shipbuilding va construi, în prima fază, o instalație de superfosfat triplu, cu o capacitate de 500 000 t/an, care este prevăzută să intre în funcțiune în anul 1983. În faza a doua, se vor mai construi instalațiile: de acid sulfuric de 500 000 t/an, de acid fosforic de 160 000 t/an, de sulfat de amoniu de 250 000 t/an, de fluorură de amoniu de 12 000 t/an și de fosfoghips de 500 000 t/an, acestea urmînd să intre în funcțiune în anul 1985.

Eur. Chem. News, nr. 1010, 1981, p. 32

L.B

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrele de fază în sistemul PbSe-CdS. Studiul sistemului PbSe-CdS prezintă interes practic pentru tehnica semiconductorilor. Studiul s-a efectuat prin metodele: termodiferențială, roentgenografică și metalografică și a arătat că diagrama sistemului cercetat este de tipul eutectic simplu. Eutecticul conține 42% molare CdS și cristalizează la temperatura de (1273±2) K. Din diagrama de echilibru s-a determinat valoarea entalpiei de topire a CdS (33,75 KJ/mol). Prin calcule termodinamice s-a determinat caracterul interacțiunii intermoleculare dintre PbSe și CdS.

TOMAȘIK, Z. F., OLEINIK, G. S., TOMAȘIK, V. N. și NIZKOVA, A. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materiali, **17**, nr. 12, dec. 1981, p. 2155—2158.

G.G.

Structura electronică a unor compuși oxidici ai fosforului. Au fost efectuate o serie de calcule cuantochimice asupra structurii acizilor oxigenați ai fosforului, în seria: H_3PO_4, H_3PO_3, H_3PO_2, precum și a anionilor acestora: $H_2PO_4^-$, $H_2PO_3^-$, $H_3PO_2^-$. Au fost determinate valorile momentelor de dipol, ale energiilor de legătură, ale valorilor absolute ale sarcinilor, ale energiilor orbitalilor limită. Pe baza datelor obținute, a fost formulată o nouă ipoteză cu privire la corelația existentă dintre structura electronică a compușilor oxigenați ai fosforului și proprietățile electrocinetice și superficial active ale acestor compuși.

BAKIROV, M. N. și BAHIDOV, P. S., Izv. Vissih Ucebn. Zavad., Himi, Him. Tehnol., **24**, nr. 12, dec. 1981, p. 1504—1507.

G.G.

λ—Formalismul — o descriere continuă a reacțiilor chimice pe baza modelelor de reacție discrete. Pornind de la ideea de a diferenția formal aspectele topologice de cele energetice la descrierea sistemelor moleculare, prin metodele matematicii discrete și ale algebrei liniare au fost elaborate modele de reacții chimice. Structura discretă a proceselor chimice este tratată prin concepțiile asociației de reacții a grafelor care descriu reacția și ale grafelor generalizate de reacții moleculare, care prin intermediul unor funcții de semne corespunzătoare cuprind topologia sistemului de reacție. Aspectul continuu al trecerii este descris printr-un parametru de variație λ, care corelează în mod constant grafele dinamice ale reactanților și produselor prin variația liniară a lungimii canturilor lor. Prin rezolvarea problemelor respective de valori proprii, se obțin diagrame de corelare a valorilor proprii și a sumelor de valori proprii, din ale căror forme se pot deduce reguli de selecție privind decurgerea reacțiilor corespunzătoare. Capacitatea de prevedere a unor asemenea diagrame de corelare din teoria grafelor este discutată pe baza exemplului reacțiilor periciclice; se prezintă în mod special o formulare prin teoria grafelor a „interdicției de încrucișare" din teoria cuantelor.

HASS, E. C. și PLATH, P. J., Z. Chem., **22**, nr. 1, ian. 1982, p. 14—23,

A.W.

Excitarea în vid a azotului cu electroni cu energie scăzută. Măsurători de polarizare și a funcției de excitare. Sînt prezentate rezultatele măsurătorilor de polarizare ale emisiunilor atomice și moleculare, obținute prin impact electronic asupra moleculelor de azot. Pentru emisiunile moleculare se observă fracțiuni de polarizare apreciabile, însă concordanța cu previziunile teoretice este numai calitativă. Emisiunile atomice sînt nepolarizate, cu excepția tranziției situate la 124,3 nm. Pe baza datelor de polarizare au fost calculate funcții de excitare relativă, rezultatele fiind comparabile cu cele obținute anterior prin metode optice și de difuziune electronică.

HUSCHILT, J. C., DASSEN, H. W. și McCONKEY, J. W., Can. J. Phys., **59**, nr. 12, dec. 1981, p. 1893—1901.

.B.

Studii mecanico-reologice pe rețele polimere. 2. Efectul masei moleculare și al distribuției masei moleculare a polimerului inițial asupra proprietăților mecanice. Au fost efectuate studii mecanice (comprimare unidirecțională) pe hidrogeluri de poli(vinilalcool) preparate din polimeri cu diferite mase moleculare relative și distribuții de mase moleculare relative. În concordanță cu rezultate experimentale anterioare, s-a găsit, că $K_1\nu_{el}^* q_0^{-2/3}$ crește considerabil cu fracția de volum crescîndă a polimerului și că valoarea factorului topologic, $K_1 q_0^{-2/3}$, este independentă de gradul de reticulare și în cazul cînd se folosesc polimeri cu mase moleculare și distribuții de mase moleculare diferite. S-a stabilit că eficiența formării de rețea crește cu masa moleculară relativă a catenelor inițiale de polimer. S-a tras concluzia că, în stadiul de referință al gelului, dimensiunile catenei pot fi destul de bine aproximate prin relațiile valabile pentru soluțiile de polimer diluate. În afară de aceasta, studiile au arătat că proprietățile mecanice ale gelurilor sînt determinate în mod decisiv prin cantitatea de catene elastic active din rețea, pe cînd rolul catenelor terminale — cel puțin în cazul comprimării unidirecționale — poate fi neglijat.

HORKAY, F. și NAGY, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **108**, nr. 2, 1981, p. 111—124.

A.W.

Amestecuri de metilizobutilcetonă cu trei butanoli la diferite temperaturi. Au fost determinate valorile vîscozității, a densității și a indicelui de refracție la temperaturi de 20, 25, 30 și 35°C pentru sistemele: metilizobutilcetonă (MIBC) —1-butanol, MIBC —2-butanol și MIBC-izobutanol. Pe baza rezultatelor experimentale au fost calculate funcțiile de curgere a amestecurilor și abaterile de la idealitate ale funcțiilor termodinamice. S-a constatat că abaterile cele mai mari le prezintă amestecul de MIBC cu 2-butanol, ceea ce s-a explicat prin existența unor legături de hidrogen mai puternice în cazul alcoolilor secundari.

RIGGIO, R., RAMOS, J. F., UBEDA, M. H. și ESPINDOLA, J. A., Can. J. Chem., **59**, nr. 24, 15 dec. 1981, p. 3305—3308.

I.B.

Studii de interacțiune în amestecuri binare lichide din măsurători de viscozitate. Autorul compară viscozitățile, evaluate prin relația Katti și Chaudhri și prin relația Frenkel, a trei amestecuri binare lichide avînd o componentă comună, ciclohexanul, iar celălalt fenolul, *p*-crezolul și *o*-clorfenolul, într-un larg domeniu al compoziților, la 30°C. Relația lui Frenkel subapreciază valorile de viscozitate, în timp ce rezultatele obținute din relația lui Katti și Chaubri sînt în concordanță cu valorile experimentale. S-au calculat de asemenea energia liberă de exces la amestecare, parametrul de interacțiune și energia de interacțiune, explicîndu-se interacțiunile.

MISHRA, R., Acta Chim. Acad. Sci, Hung., **108**, nr. 2, 1981, p. 103.

A.W.

Studii cu compoziție controlată ale creșterii cristalelor de carbonat de calciu și sulfat de calciu. Se descrie o metodă foarte reproductibilă de creștere a cristalelor însămînțate, pentru studiul reacțiilor de cristalizare a carbonatului și sulfatului de calciu, în care compoziția soluției este menținută constantă prin adăugarea potențiometric controlată de reactivi. Se pot utiliza atît electrozii specifici ionilor de hidrogen, cît și cei specifici ionilor de calciu pentru controlul reacțiilor, iar vitezele sînt măsurate cu o precizie nerealizată pînă acum, chiar la suprasaturații foarte mici. Pentru carbonatul de calciu, viteza de cristalizare este proporțională cu pătratul suprasaturării relative exprimată în activitățile speciilor de ioni liberi. Se discută influența inhibitoare a adaosului de fosfonat asupra vitezei de creștere.

KAZMIERCZAK, T., SCHUTTRINGER, E., TOMAŽIČ, B. și NANCOLLAS, G. H., Croat. Chem. Acta, **54**, nr. 3, 31 dec. 1981, p. 277—287.

A.W.

Bazele metodice cu privire la cercetarea oxidării cu flacără rece a hidrocarburilor. Prin oxidare lentă se înţelege în general reacţia dintre hidrocarburi şi aer sau oxigen la temperaturi joase sau mai ridicate şi temperaturi de 450—700 K. Oxidarea se desfăşoară autocatalitic şi la introducerea de hidrocarburi alifatice se poate observa apariţia unor fenomene de luminescenţă, aşa-numitele „flăcări reci" cauzate de tipul cineticii oxidării. Experimental, oxidarea poate fi efectuată pe diferite căi, în condiţii statice sau în sistem dinamic. Autorii au efectuat cercetările lor în sistem dinamic, dezvoltînd o aparatură în care amestecuri de hidrocarbură-aer, în diferite proporţii, în fază gazoasă şi la temperaturi pînă la 730 K, intră în reacţie. (Se dă schema aparaturii de oxidare). S-a urmărit consumul de oxigen, intensitatea flăcării reci şi poziţia zonei de reacţie în reactorul tubular. S-a constatat că perioada de inducţie a reacţiei se micşorează puternic cu creşterea temperaturii, consumul de oxigen creşte continuu, iar flăcările reci apar numai în domenii limitate de temperatură. Intensitatea flăcării reci are intensitatea maximă la începutul domeniului flăcării reci, după care intensitatea scade cu creşterea temperaturii, iar la 595 K nu se mai observă flacără rece. Ca hidrocarbură model pentru cercetări a fost ales *n*-heptanul. S-a constatat că toţi parametrii pentru urmărirea desfăşurării oxidării manifestă o eroare relativ mică.

PIEPER, K.-H., FEDTKE, M. şi WELKER, J., Chem. Tech. (Leipzig), **33**, nr. 11, noiemb. 1981, p. 581—584.

E.B.

Efecte de conformaţie asupra entalpiei de formare a alcanilor cu structură normală şi ramificată. Benson a elaborat o metodă de calcul a entalpiei de formare a alcanilor normali şi ramificaţi în condiţii standard pe baza însumării incrementelor grupelor metil, metilen, metin şi a carbonului cuaternar. Cînd este cazul, se introduc corecţii care să ia în considerare efectele sterice. Pentru mărirea preciziei acestei metode au fost examinate în detaliu efectele interacţiunilor g^+ şi g^-. În acest mod se măreşte precizia de determinare a incrementelor diferitelor grupe din moleculă şi se poate calcula cu mai multă uşurinţă entalpia de formare a diferitelor hidrocarburi.

EDWARD, J. Z., Can. J. Chem., **59**, nr. 22, 15 noiemb. 1981, p. 3192—3194.

I.B.

Măsurarea capacităţii calorice a lichidelor cu un microcalorimetru cu amestecare Picker. Pentru măsurarea capacităţii calorice volumetrice a lichidelor a fost folosit un microcalorimetru dinamic Picker, care avea rolul unei balanţe termice diferenţiale. Precizia de determinare a capacităţii calorice a fost evaluată la min. $\pm$ 0,5%, iar limita de detecţie era de $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ JK^{-1} cm^{-3}. Pentru verificarea metodei au fost măsurate la 298,15 K capacităţile calorice molare aparente ale soluţiilor apoase de NaCl, cu concentraţii cuprinse între 0,01 şi 6 mol/kg. Folosirea acestui aparat de măsurare a capacităţii calorice a fost comparată cu un microcalorimetru clasic de acelaşi tip.

SIMARD, M.A. şi FORTIER, J. L., Can. J. Chem., **59**, nr. 22, 15 noiemb. 1981, p. 3208—3211.

I.B.

Cinetica decarboxilării acidului malonic şi a acizilor malonici substituiţi. Viteza reacţiei de decarboxilare a acidului malonic şi a acizilor metilmalonic, dimetilmalonic, etilmalonic şi benzilmalonic în stare topită a fost determinată la cîteva temperaturi prin măsurarea volumului de CO_2 degajat în funcţie de timp. Cu ajutorul relaţiei Eyring au fost calculaţi parametrii termodinamici ΔH^0, ΔS^0 şi ΔG^0. De asemenea a fost determinată şi cinetica reacţiei de decarboxilare a acidului malonic în prezenţa unui solvent, *p*-azoxianisol. Cu ajutorul acestor studii s-a reuşit o interpretare mai bună a procesului de decarboxilare.

BISWAS, M. K. şi MJUMDAR, D. K., ¹. Indian Chem. Soc., **58**, nr. 9, sept. 1981, p. 868—870.

I.B.

Posibilităţi şi limite ale procedurii beductive la dezvoltarea unor catalizatori industriali. La majoritatea procedeelor industriale, catalizatorii nu determină umani capacitatea reactoarelor chimice şi condiţiile de funcţionare şi selectivitatea reacţiilor. Corelaţia între fenomenul pe catalizator şi fluxurile de materiale la intrarea, respectiv ieşirea unui reactor care conţine catalizatorul rezultă din considerarea următoarelor aspecte: reactorul, care conţine catalizatorul, de exemplu sub formă de pat fix; granula individuală de catalizator, care conţine componentele active, acestea fiind în general răspîndite în structura poroasă a granulei; un element al suprafeţei catalitic active al componentei active, de exemplu un element de volum al unui cristal de zeolit catalitic activ. Prima etapă la dezvoltarea unui catalizator industrial este alegerea sau găsirea unei componente active adecvate, apoi distribuirea acesteia pe o suprafaţă cît mai mare pe unitate de volum şi, în final, potrivirea reactorului la cerinţele cineticii pe granula de catalizator în ceea ce priveşte conducerea temperaturii, curgerea fluidului şi durata de şedere pe catalizator. În general, la un proces tehnologic, datele importante ale unui reactor se bazează pe cinetica procesului pe componentele active în granula poroasă de catalizator. Cum, însă, cinetica chimică a reacţiilor pe componenta activă nu poate fi cunoscută în prealabil din teorie, dezvoltarea unor catalizatori industriali se bazează şi pe metode empirice. O procedură deductivă la dezvoltarea unor catalizatori industriali este îngreuiată de faptul că o serie de proprietăţi determinante pentru substanţele care vin în considerare ca componente active trebuie stabilite în prealabil dintr-o multitudine de experimentări sistematice întrucît ele nu sînt tabelate. Aici datele cinetice stau pe primul plan pentru reuşita dezvoltării unui catalizator industrial.

RIEKERT, L., Chem.-Ing.-Tech., **53**, nr. 12, dec. 1981, p. 950—954.

E.B.

Influenţa metodelor de uscare asupra caracteristicilor catalizatorilor de vanadiu—molibden. Catalizatorii oxidici de vanadiu-molibden, utilizaţi în procesul de oxidare a acroleinei pînă la acid acrilic, se obţin prin uscarea simultană a soluţiilor de săruri de vanadiu şi molibden, urmată de tratament termic şi de activare. S-au cercetat catalizatorii de tipurile $V_2Mo_9O_{32}$ şi $V_2MO_4O_{17}$, care s-au preparat din soluţii de metavanadat de amoniu şi paramolibdat de amoniu, prin următoarele procedee: 1) evaporare pe baie de apă; 2) pulverizare, la temperatura de 300°C; 3) uscare prin sublimare criogenă, între -50 şi $+23$°C. Se arată caracteristicile comparative ale catalizatorilor obţinuţi, din care rezultă că modul de uscare exercită o influenţă sensibilă asupra activităţii catalizatorilor.

GORŞKOVA, T. P., SAVCENKO, L. A., TARASOV, D. V. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **17**, nr. 12, dec. 1981, p. 2253—2256.

G.G.

Testarea catalizatorilor instalaţiilor de cracare catalitică în strat fluidizat. În general, toţi producătorii de catalizatori de cracare analizează periodic probe de catalizator de echilibru din diferite instalaţii, în scopul optimizării operaţiilor de cracare catalitică. Aceste teste ajută la o mai bună înţelegere a procesului şi în acest mod se poate realiza o operare mai eficientă. Atunci cînd se constată modificări importante ale proprietăţilor catalizatorilor trebuie găsite rapid cauzele care au condus la aceste modificări şi căile de revenire la o operare normală. În acest scop se efectuează un raport al catalizatorului de echilibru, care conţine rezultatele unui microtest de activitate şi valorile principalelor caracteristici fizice şi chimice: analiza granulometrică, suprafaţa specifică, volumul porilor, densitatea în vrac, conţinutul de metale etc.

UPSON, L. L., Hydroc. Process., **60**, nr. 11, noiemb. 1981, p. 253—258.

I.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Utilizarea metodelor de analiză fizice pentru studiile de coroziune. Articolul explică bazele metodelor fizice de analiză a suprafeţelor şi discută posibilităţile utilizării lor pentru studiile de coroziune. Se dau exemple care ilustrează capacitatea de prevedere a coroziunii pe baza rezultatelor diferitelor procedee fizice de măsurare. Sînt menţionate exemple practice privind utilizarea acestor metode şi se prezintă tendinţele moderne în dezvoltarea aparaturii.

SCHUBERT, P., Korrosion, **13**, nr. 1, 1982, p. 3—16.

A.W.

Determinarea spectrofometrică a etilendiaminei cu ftalaldehidă şi 2-mercaptoetanol. Se descrie o metodă spectrofotometrică pentru determinarea etilendiaminei în soluţie apoasă sau etanolică şi se examinează influenţa diverşilor factori asupra coloraţiei. Metoda constă în reacţia dintre etilendiamină şi reactivul pentru coloraţie, care conţine ftalaldehidă şi 2-mercaptoetanol, pe lîngă un tampon. Rezultă o soluţie de culoare galbenă a cărei absorbanţă a fost măsurată la 430 nm, faţă de o probă martor. S-a urmărit *p*H-ul reactivului tamponat, constatîndu-se că absorbanţa are valori maxime la *p*H de 9,4—9,6. De asemenea s-a constatat că absorbanţa este maximă la 26°C, după un timp de 30 min şi se menţine neschimbată timp de 150 min. În aceste condiţii, legea lui Beer este valabilă pentru 0,5—10 μg etilendiamină pe 1 ml. soluţie. Aminele secundare şi terţiare nu interferează estimarea. Interferează, însă, dietilentriamina şi trietilentetramina, în cantităţi mai mari de 10 μg/ml soluţie, şi mai ales 1,3—propandiamina. Se discută compoziţia complexului colorat. Devierile standard relative ale metodei sînt 1,2%, la nivelul de 1,56 μg, şi 1,0%, la nivelul de 9,36 μg. Metoda este foarte simplă şi convine pentru determinarea etilendiaminei într-o soluţie apoasă sau etanolică, chiar în prezenţă de amine secundare şi terţiare.

HIHARA, G., MIYAMAE, H. şi NAGATA, M., Bull. Chem. Soc, Jpn., **54**, nr. 9, sept. 1981, p. 2668—2671.

E.B.

O nouă metodă fotometrică de determinare a urmelor de molibden cu 4-hidroxicumarintiol. Este descrisă o metodă de dozare a microcantităţilor de molibden (VI), care se bazează pe faptul că reactivul folosit formează un complex de culoare violet intensă prin extracţie cu cloroform. Sensibilitatea Sandell a reacţiei este de 0,00812 μg/ml. Determinarea poate fi efectuată şi în prezenţa unui exces de Cu (II), V(V) şi W(VI). Constantele de stabilitate a complexului în diferitele etape au fost determinate experimental prin metode spectrofotometrice. Complexul format a fost extras dintr-o soluţie de HCl 1m, capacitatea de absorbţie fiind de $1{,}2.10^4$ 1/mol. cm. Sistemul respectă legea Beer în domeniul 0,5—12 p.p.m. Mo, cu un optim între 1 şi 7 p.p.m.

BAG, S. P., CHAKRABARTI, A. K. şi GOSWAMI, J. P., J. Indian Chem. Soc., **58**, nr. 9, sept. 1981, p. 901—903.

I.B.

Extracţia cu solvenţi şi determinarea spectrofotometrică a rodiului. A fost prezentată o metodă de extracţie şi de determinare a rodiului cu 1-fenil-3-tiocarbamidă. Experimental a fost evaluată variaţia cantităţii de rodiu cu concentraţia acidului folosit pentru extracţie, cu concentraţia reactivilor, cu concentraţia clorurii stanoase introduse pentru extracţie, cu natura solventului şi cu tipul ionilor prezenţi în soluţie. S-a constatat că legea Beer este satisfăcută între 0 şi 5 p.p.m. absorbţia molară specifică fiind de $3{,}1.10^4$. Reacţia de complexare a rodiului a avut loc la 28°C, iar complexul format a fost extras cantitativ cu acetat de etil.

UTTARWAR, R. M. şi JOSHI, A. P., J. Indian Chem. Soc., **58**,, nr., 9, sept. 1981, p. 898—900.

I.B.

Determinarea uraniului cu ajutorul sulfooxizilor naftenici, prin extracţie şi polarografiere. S-a pus la punct o nouă metodă analitică pentru determinarea polarografică a uraniului (VI), după extracţia acestuia cu solvenţi organici (toluen, benzen, *m*-xilen). Polarografierea extractului s-a efectuat într-o celulă cu electrod de comparaţie de mercur, în mediu de sulfoxizi naftenici. Limita inferioară de sensibilitate a titrării polarografice este de 3 micrograme/l. Determinarea nu este deranjată de prezenţa Fe, Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Ca, Mg, Cu, Co, Ni, Zn, lantanide.

MAISTRENKO, V. N., MARINOV, I. I., REZNIK, L. B., AMIRHANOVA, F. A. şi NIKITIN, I. E., J. Analit. Him., 37, nr. 1, ian. 1982, p. 52—54.

G.G.

Utilizarea analitică a complecşilor ceriului cu unii compuşi organofosforici. S-a cercetat capacitatea ceriului (III) de a forma complecşi cu o serie de compuşi organofosforici. S-a stabilit că reactivul cel mai indicat pentru determinarea spectrofotometrică a ceriului este copolimerul acidului β-fenoxivinilfosfonic cu esterul vinilfenilic. Acesta reacţionează cu Ce (III) la *p*H = 12 cu formare de complex, la un raport Ce (III): reactiv = 1:2. În urma oxidării cu oxigenul din aer, Ce (III) din complex trece în Ce (IV), care dă un maximum de absorbţie la λ = 322 nm. Metoda elaborată permite determinarea precisă a ceriului în prezenţa amestecurilor de lantanide.

KIRILLOV, A. I., TURKINA, L. A., BRAGHINA, O. A. şi MAMAEVA, E. D., J. Analit. Him., 37, nr. 1, ian. 1982, p. 32—34.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Microstructura şi cristalografia aliajelor eutectice pe bază de siliciu supuse la cristalizare dirijată. Aliajele eutectice cristaline de tipul semiconductor—metal, se prezintă adeseori sub formă de fibre orientate şi posedă o serie de caracteristici deosebit de valoroase. S-au cercetat aliajele siliciului cu Ta, Mo, Nb, V, Zr, Ti, Cr, Co, care au fost supuse la cristalizare dirijată în vid, prin tragere din topitură, drept amorsă servind un germene de siliciu monocristal. După tragere, materialul era supus la o topire zonară fără creuzet, cu o viteză de $1{,}66.10^{-5}$ m/s. S-au obţinut materiale cristaline cu structură fibroasă sau lamelară. Au fost determinaţi parametrii de reţea ai aliajelor cercetare.

BUTKEVICI, L. M., GRABOVEŢKAIA, G. P., DEREVEAGHINA, L. S., ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **17**, nr. 12, dec. 1981, p. 2 190—2 193.

G.G.

Chimismul metalelor de tranziţie cu liganzi conţinînd oximă, 13. Complecşii de cobalt (II) ai syn-fenil-2-piridilcetoximei şi syn-metil-2-piridilcetoximei. S-au sintetizat complecşii de cobalt (II) de tipurile $[Co(HL)_2(X)_2]$ (unde HL = sin-fenil-2-piridilcetoximă (Hppk) sau sin-metil-2-piridilcetoximă (Hmpk) şi X = Cl, Br, I, NCS, NCSe, 1/2 SO_4 sau OAc) şi $[(HL)_2(NO_3)]NO_3$ (unde HL = Hppk sau Hmpk), care s-au caracterizat prin analiză elementară, conductanţă molară în soluţie, determinare de masă moleculară, difracţie de raze X în pulbere, momente magnetice (300—78 K), reflectanţă difuză şi măsurători spectrale în IR (4000—200 cm^{-1}). Aceste studii arată o structură dimeră de octaedru cu punte de halogen, *cis*-distorsionat pentru $[Co(HL)_2(X)_2]$ (unde HL = Hppk sau Hmpk, iar X = Cl, Br sau I) şi o structură monomeră de *cis*-pseudo-octaedru pentru ceilalţi complecşi de cobalt (II).

MOHAN, M. şi PARAMHANS, B. D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **108**, nr. 3, 1981, p. 219—227.

A.W.

Studii privind reducerea unor actinide şi lantanide în topituri de clorură. Studiul distribuţiei microcantităţilor de actinide şi lantanide în sistemele de (LnOCl) fază solidă — ($LnCl_3$-$LnCl_2$-$SrCl_2$) topitură au arătat că Am^{3+}, Bk^{3+} şi Pm^{3+} sînt reduşi cu diclorură de neodim. S-a determinat numărul de electroni care participă la reacţiile de reducere şi s-a tras o concluzie privind reducerea aces-

lor elemente la starea de oxidare +2. S-a stabilit potențialul de oxidare a cuplurilor Am^{3+}/Am^{2+}, Bk^{3+}/Bk^{2+}, Pm^{3+}/Pm^{2+} față de potențialul Nd^{3+}/Nd^{2+} în topitură la 900 °C.

MIKHEEV, N. B. DIACIKOVA, R. A. și AUERMAN, L. N., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **108**, nr. 3, 1981, p. 249—253.

A.W.

Prepararea cromaților de amoniu ai lantanidelor și caracterizarea lor prin difracție de raze X și prin analize termice. Cromații de amoniu ai lantanidelor, cu formula generală $NH_4Ln(CrO_4)_2.nH_2O$, au fost preparați prin precipitare din soluții apoase. Cu excepția $NH_4La(CrO_4)_2$ cromații anhidri sînt izostructurali. Monohidrații formează o altă serie izostructurală, care cristalizează în sistem monoclinic. Sînt prezentate valorile celulei elementare ale compusului $NH_4Yb(CrO_4)_2H_2O$. Descompunerea termică a compușilor anhidri în aer începe la temperaturi de circa 300°C, cu pierderea de amoniac și a altor gaze și decurge cu formarea unui intermediar cromat (V) și apoi a unui produs stabil la temperaturi mai mari de 750°C, format din cromitul (III) lantanoid și din trioxid de crom.

AARNIO, P., LESKELA, M. și NIINISTO, L., Finn. Chem. Lett., nr. 7—8, 1981, p. 97—101.

I.B.

Extragerea manganului, cobaltului, cuprului, zincului și cadmiului bivalenți, din soluții de acid clorhidric, cu ajutorul clorurii cuaternare de amoniu și alchil cu catenă lungă, în diferiți solvenți organici. Deși influența diluantului asupra extracției cu solvent a unor metale a fost studiată de diverși cercetători, în vederea corelării distribuției metalului între faza organică și faza apoasă cu proprietățile fizico-chimice ale solventului organic, rolul diluantului în procesul de extracție a metalului nu a fost elucidat satisfăcător. Autorii au studiat extragerea cadmiului (II), zincului (II), cuprului (II), cobaltului (II) și manganului (II) din soluții de acid clorhidric cu ajutorul clorurii de tricaprilmetil-amoniu (Aliquat-336, $R_3R'NCl$; $R = C_8-C_{10}$) în diferiți solvenți organici: benzen, diclorbenzen, σ-diclorbenzen, toluen, *o*-xilen, *m*-xilen, nitrobenzen, tetraclorură de carbon, cloroform și 1,2 -dicloretan. S-a constatat că coeficienții de extracție cresc cu creșterea acidității mediului, pînă la un maxim, care variază după natura metalului, după care descresc. Coeficienții de distribuție depind de solubilitatea complecșilor formați în diluantul organic, solubilitatea parametrilor fiind un important factor pentru evaluarea coeficienților de distribuție. Aceștia cresc cu creșterea viscozității diluantului, devenind constanți cînd viscozitatea diluantului se apropie de cea a apei. S-a stabilit o relație empirică între coeficientul de distribuție și viscozitatea diluantului.

SATO, T., NAKAMURA, T. și FUJIMATSU, T., Bull. Chem. Soc. Japan., **54**, nr. 9, sept. 1981, p. 2 656—2 661.

E.B.

Formarea și caracterizarea ionilor complecși de platină-amoniu prin radioliză. Printr-o metodă de radioliză prin impuls, cuplată cu detecția prin absorbție și prin conductibilitate, au fost studiate reacțiile ionului complex de platină (II)—tetraamoniu cu electroni hidratați și cu atomi de hidrogen. De asemenea au fost analizate soluțiile iradiate în scopul evaluării formării de amoniac liber și a modificărilor concentrației ionului de platină. S-a constatat că produsul de reacție sînt specii de tranziție diferite. În cazul reacției electronului, produsul inițial este ionul $Pt(NH_3)_4^+$, în care platina este cert metalul central. În mediu acid, se produce o degajare rapidă a doi liganzi de amoniac. În reacția cu atomi de hidrogen se confirmă existența unei reacții de adiție cu formarea unui produs hibrid.

KHAN, H. M., WALTZ, W. L., WOODS, R. J. și LILIE, J., Can. J. Chem. **59**, nr. 24, 15 dec. 1981, p. 3319—3325.

I.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor compuși fosfonitriliciclici. 1. Hexaclorciclofosfazena $(NPCl_2)_3$ și *p*-hidroxibenzaldehida. Compușii fosfonitrilici ciclici au început să fie studiați în decursul ultimilor douăzeci de ani datorită interesului lor științific și cu scopul testării aplicabilității lor în practică. Sintezele compușilor fosfonitrilici hexasubstituiți au fost realizate folosind reactanți monofuncționali, dar și reactanți bi- și polifuncționali. De asemenea a fost realizată sinteza unor ciclofosfazene conținînd grupe funcționale reactive libere. Ca exemplu de sinteză a unor ciclofosfazene conținînd grupe funcționale libere, autorii au realizat sinteza și caracterizarea unei noi ciclofosfazene, anume, hexakis (*p*-formilfenoxi) ciclofosfazena, $[NP\text{-}(\text{-}O\text{-}C_6H_4-CHO)_2]_3$, (I). Deși în acest scop ei au aplicat cele două metode de sinteză cunoscute — metoda care constă în reacția dintre hexaclorciclofosfazenă și fenoxzii de sodiu și metoda care constă în reacția dintre $(NPCl_2)_3$ și fenoli, în prezență de baze Lewis, ca piridina și trietilamina (TEA), — rezultate mai bune au fost obținute prin reacția dintre $(NPCl_2)_3$ și *p*-hidroxibenzaldehidă, în prezență de TEA. Din (I) au fost apoi preparate alte ciclofosfazene, prin modificarea grupei aldehidice libere. Toți acești compuși au fost de asemenea caracterizați. Rezultatele obținute sugerează, că: ciclul anorganic al $(NPCl_2)_3$ nu este distrus în timpul sintezei ci trece în (I); atomii de fosfor din produsul (I) sînt substituiți complet și echivalent; funcția organică — CHO din *p*-hidroxi-benzaldehidă nu este modificată în condițiile experimentale și trece neafectată în (I).

GLERIA, M., LORA, S., MINTO, F., BUSULINI, L. și PAOLUCCI, G. Chim. Ind. (Milano), **63**, nr. 11, noiem. 1981, p. 719—722.

E.B.

Sinteza electrochimică a compușilor heterociclici: X[1]. Sinteza anodică a derivaților sării de s-triazolo [3,4-a] piridiniu. Se descrie o nouă cale de preparare a sărurilor de s-triazolo- [3,4-a] piridiniu prin oxidarea anodică a aril-hidrazonelor 2-acetilpiridinei, 2-benzoil-piridinei și 2-formilpiridinei. S-a efectuat o electroliză cu potențialul controlat în medii de $CH_3CN\text{-}Et_2NX$, utilizînd un electrod de Pt și o celulă compartimentată. Produsele s-au obținut cu un randament ridicat (79—91%) și o puritate avansată. S-a arătat că conformația hidrazonei inițiale nu afectează randamentul de produse și se pot prepara săruri de s-triazolo- [3,4-a] piridiniu cu anioni diferiți prin utilizarea unui electrolit de suport purtînd anionul dorit (ClO^-_4, TsO^-, BF^-_4).

BATUŠIČ, M. TABAKOVIČ, I. și CRLJENAK, S., Croat. Chem. Acta,. **54**, nr. 3, 31 dec. 1981, p. 397—402.

A.W.

Acizi carboxilici din gaz de sinteză. Acizii carboxilici C_1-C_6 au în prezent o gamă largă de întrebuințări: intermediari în diferite sinteze, solvenți, fabricarea lubrifianților sintetici, producerea de monomeri etc. Majoritatea acestor acizi se obțin prin carbonilarea metanolului, prin sinteză oxo și prin oxidarea butanului și a acetaldehidei. În ultimul timp s-a încercat fabricarea acestor acizi prin carbonilarea mono-olefinelor, prin carbonilarea și dimerizarea dienelor conjugate și prin oxidarea olefinelor și a alcoolilor cu structură normală. O metodă nouă de obținere a acizilor carboxilici cu număr redus de atomi de carbon constă în tratarea acizilor carboxilici cu masă moleculară mică, a acidului formic și acetic, cu gaz de sinteză în prezență de catalizatori de ruteniu și de rodiu.

KNIFTON, J. F., Hydroc. Process., **60**, nr. 12, dec. 1981, p. 113—117.

I.B.

Electroreducerea aldehidelor aromatice în solvenți aprotici. A fost studiat mecanismul electroreducerii aldehidelor aromatice în dimetilformamidă și în acetonitril, în prezență de perclorați de tetra-etilamoniu, de sodiu și de potasiu, cu metode voltmetrice ciclice. În acest mod s-a determinat că produsul de reacție se consumă printr-o reacție de dimerizare. A fost calculată constanta vitezei

de dimerizare şi constantele de asociere ale perechii de ioni intermediari. Reactivitatea radical-anionilor care se formează iniţial scade în ordinea: 9-antraldehidă > benzaldehidă > 2-naftaldehidă > l-naftaldehidă. Pentru a explica reactivitatea şi proprietăţile radicalilor intermediari a fost folosită metoda orbitalilor moleculari propusă de Hückel.

FAWCETT, W. R. şi LASIA, A., Can. J. Chem., 59, nr. 23, 1 dec. 1981, p. 3256—3260.

I.B.

Hidrogenarea 1,5,9-ciclodecatrienei într-un reactor cu stropire. S-au cercetat condiţiile de hidrogenare a 1,5,9-ciclodecatrienei pînă la ciclododecan, în prezenţa catalizatorilor de nichel sau de paladiu. Hidrogenarea s-a făcut într-un reactor cu stropire, la scară de laborator, la presiunea atmosferică a hidrogenului, la temperaturi cuprinse între 65 şi 105°C. S-a stabilit că, deşi activitatea catalitică a celor doi catalizatori este similară, este mai avantajoasă utilizarea catalizatorului de nichel, datorită duratei de funcţionare mai îndelungate a acestuia. În condiţii de lucru optime, randamentul de transformare în ciclododecan era de 87%.

HANIKA, J., ŠULZ, Z. şi RUŽIČKA, V., Chem. Prům. 31/56, nr. 12, dec. 1981, p. 634—637.

G.G.

Reacţia atomilor de hidrogen cu dietilsulfura. Atomii de hidrogen produşi prin descompunerea moleculelor, reacţionează cu dietilsulfura, reacţia principală fiind: $H + C_2H_5SC_2H_5 \rightarrow C_2H_5SH + C_2H_5$. Constanta vitezei de reacţie se poate calcula cu expresia:

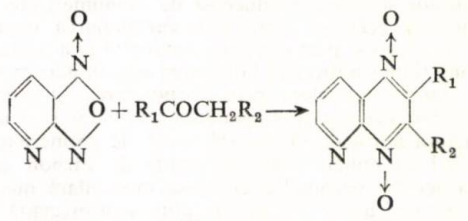
$$k = 4{,}7 \pm 0{,}9 \cdot 10^{13} \exp[-(3797 \pm 152)/RT] \ cm^3.mol^{-1}.s^{-1}.$$

Mecanismul propus de autori concordă foarte bine cu rezultatele experimentele. Valoarea entropiei de activare, de −22,1 u.e., este apropiată de cea obţinută pentru reacţia hidrogenului cu dimetilsulfura, ceea ce sugerează o stare de tranziţie cu o structură similară. Atomii de hidrogen nu preiau hidrogen din dietilsulfură, ci radicali etilici produşi în reacţia principală.

EKWENCHI, M. M., SAFARIK, I. şi STRAUSZ, O. P., Can. J. Chem. 59, nr. 23, 1 dec. 1981, p. 3 226—3 231.

I.B.

Pirazin-1,4-dioxizi condensaţi heterociclic. 2. Sinteza şi acţiunea antibacterială a unor pirido 2,3-b pirazin-1,4-dioxizi substituiţi. Pirido [2,3-b] pirazin-1,4-dioxizii au o mare asemănare structurală pe de o parte cu chinoxalin-1,4-dioxizii şi pe de altă parte cu partea pteridinică din acidul folic, compuşi cu acţiune antibacterială. Ca urmare a fost sintetizată şi cercetată bacteriologic o serie de compuşi de acest tip. Pirido[2,3-b] pirazin-1,4-dioxizii (3) au fost obţinuţi cu mare selectivitate de poziţie prin reacţia catalizată bazic a compusului (1) cu compuşi carbonilici (2):



Randamentul în compusul (3) depinde mult de condiţiile de reacţie. Influenţează puternic randamentul alegerea catalizatorului. Rezultate bune în acest caz au dat amoniacul etanolic, acetatul de sodiu, carbonatul de sodiu, etanolamina, trietilendiamina, dimetilamina, pirolidina şi morfolina. Acţiunea antibacterială a fost testată la o serie de compuşi sintetizaţi. Ca reprezentant a fost ales N,N, 2-trimetilpirido-[2,3-b] pirazin-3-amido-1,4-dioxidul a cărui intensitate de acţiune a fost comparată cu cea a antibioticelor standard asupra cîtorva enterobacteriacee. Rezultatele testărilor sînt prezentate pe larg.

BINDER, D., GEORGOPOULOS, A., NOE, C. R., NUSSBAUMER, J., PRAGER, B. C. şi TURNOWSKY, F., Artzneim.-Forsch./Drug Res., 32(I), ian. 1982, p. 10—14.

E.B.

Sinteza şi activitatea antimicotică a unor eteri α-aril-β,N-imidazolil-benzilici. Ca parte a cercetărilor lor asupra unor derivaţi de imidazol, autorii au sintetizat o serie de noi eteri α-aril-β, N-imidazolilalchil-benzilici pentru a studia influenţa asupra activităţii antimicotice la înlocuirea părţii de 2,4-diclorfenil din 1-[2,4-diclor-β-(2,4-diclorbenziloxi) fenetil] imidaziol cu difenileter, respectiv difenilsulfură, respectiv alchiltiofenil. Noii compuşi au fost preparaţi prin reacţia dintre α aril-β, N-imidazolilalcanoli corespunzători cu halogenuri de benzil adecvate şi NaH în hexametilfosforamidă. α-Aril-β,N-imidazolilalcanolil au fost obţinuţi prin reducerea cu $NaBH_4$ a cetonelor corespunzătoare, care, la rîndul lor, au fost sintetizate prin reacţia dintre α-halocetofenone cu imidazol în dimetilforamidă. Toţi compuşii au fost testaţi in vitro asupra activităţii bacteriostatice şi antifungicide asupra unor microorganisme. Majoritatea compuşilor manifestă in vitro activitate antibacterială faţă de microorganisme gram-pozitive şi Mycobacterium tuberculozis, dar nu faţă de microorganisme gram-negative. Aproape toţi manifestă activitate antimicotică. În comparaţie cu miconazol, adică 1-[2,4-diclor-β-(2,4-diclorbenziloxi) fenetil] imidazol, eterul α,4-feniltiofenil- βN-imidazoliletil-benzilic şi eterul α, 4-bifenil-β,N-imidazoliletil-benzilic sînt mai activi faţă de Candida albicans, dar mai puţin activi faţă de Trichophyton mentagrophytes. Compuşii din serie care, in vitro, sînt mai activi decît micanozol, atunci cînd sînt testaţi in vivo sînt mai puţin activi şi manifestă activitate inconstantă.

TAJANA, A., CAPPELLETTI, R., LEONARDI, A., NARDI, D. şi VERONESE, W., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 31(II), nr. 12, dec. 1981, p. 2121—2123.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Aplicarea calculelor iterative la procese chimice. Metodele folosite uzual pentru calcule iterative sînt fie metodele de substituţie succesivă, fie metodele de liniarizare, cum este metoda Newton-Raphson. Metodele de substituţie succesivă au de multe ori proprietăţi de convergenţă slabe, în special atunci cînd se iterează simultan mai multe variabile. Metodele de liniarizare sînt deseori greoaie în aplicare, datorită tipului de ecuaţii folosite în calculele proceselor chimice şi în plus au şi proprietăţi de convergenţă slabe. De aceea, pentru rezolvarea calculelor de dimensionare prin iteraţie a fost propusă o nouă metodă de determinare a optimului. Este prezentat un exemplu concret de aplicare a noii metode propuse.

KERR, C. P., Hydroc. Process., 60, nr. 12, dec. 1981, p. 145—149.

I.B.

Metodă de determinare a permeabilităţii relative din experienţe de dislocuire. Lucrarea descrie realizarea numerică a metodei grafice de determinare a permeabilităţii relative din experienţe de dislocuire propuse de Jones şi Roszelle. Este detaliată metoda întrebuinţată şi sînt date aplicaţii numerice. De asemenea este prezentat un model de calcul elaborat în limbaj Fortran pentru calculatoare electronice în scopul determinării rapide şi exacte a valorilor permeabilităţii relative. Descrierea amănunţită şi numeroasele comentarii prezentate uşurează aplicarea metodei propuse de autori.

VOGEL, P. şi MARX, C., Erdoel Erdgas Z., 97, nr. 12, dec. 1981, p. 447—452.

I.B.

Calculul factorilor de corecţie a volumului cu ajutorul unui minicalculator. Pentru calculul acestor factori de corecţie au fost întocmite tabele, care însă sînt greu de folosit. De aceea a fost elaborat un program de calcul pentru un minicalculator HP-41C, care permite calculul

rapid al factorilor de corecţie de volum pentru benzine şi combustibili de reactoare. Programul poate fi uşor adaptat şi pentru ţiţei, baza de calcul pentru toate programele fiind densitatea la 15,5°C. Timpul de calcul este foarte redus, de circa 7 s. Programul poate fi elaborat şi pentru minicalculatoare de alte tipuri.

MULLINS, T. E., Hydroc. Process., **60**, nr. 11, noiem. 1981, p. 295—296.

I.B.

Instalaţii de „Filmcoating" în vid. Sistemul dr. Stellmach cu recuperarea solventului. Un nou procedeu pentru a acoperi tablete sau produse similare cu lacuri îl reprezintă sistemul „Filmcoating" (acoperire cu peliculă) în vid dr. Stellmach. Pe lîngă cerinţele de a realiza acoperiri de calitate superioară, la dezvoltarea acestui sistem au fost rezolvate problemele poluării mediului ambiant prin solvent, praf şi căldură cît şi o folosire optimă de energie. Procesul se realizează într-un cazan special, rotativ, prevăzut cu palete de amestecare şi repartizare. Suprafaţa cazanului şi a paletelor este încălzită printr-un circuit de apă caldă. Spaţiul interior al cazanului este evacuat la presiunea de funcţionare şi reprezintă un sistem absolut închis şi lipsit de aer. Soluţia de lac se introduce cu ajutorul unei pompe, prin duze, pulverizarea putîndu-se efectua continuu sau discontinuu. Solventul trece imediat în stare gazoasă, este absorbit cu ajutorul unei pompe de vid, condus prin condensatoare speciale şi cedat în exterior. Pe lîngă discutarea procedeului, în articol se prezintă şi o serie de considerente economice.

WEHRLE. K., Pharm. Ind., **44**, nr. 1, ian. 1982, p. 83—86.

E.B.

Aglomerarea produselor cristaline. Aglomerarea care intervine frecvent în procesele de cristalizare, influenţează în mod nefavorabil compoziţia granulometrică a produsului finit al cristalizării. Din acest motiv, utilizarea curbelor de repartiţie granulometrică a cristalelor pentru determinarea cineticii procesului de cristalizare, adeseori poate duce la concluzii eronate, datorită existenţei fenomenelor de aglomerare. Aceste erori influenţează în special determinările privind viteza de creştere a cristalelor. Autorii au dedus ecuaţiile pe baza cărora pot fi eliminate din calcule erorile arătate. Datele teoretice au fost confirmate practic pentru cazul cristalizării alaunului de potasiu $KAlC(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$.

ZAĆEK. S., NYVLT, J. şi KAREL. M., Chem. Prům., **31/56**, nr. 12. dec. 1981, p. 630—633.

G.G.

Cercetări privind o centrifugă cu limpezire şi filtrare, de tip nou. Aparatul este destinat separării unor nămoluri greu filtrabile, cum sînt suspensiile de hidroxid de aluminiu. Se dă descrierea de ansamblu a aparatului, insistîndu-se asupra spaţiului de separare, asupra talerului de filtrare şi asupra mediului filtrant. Sînt relatate cercetările experimentale efectuate, în cursul cărora au fost luate în consideraţie următorii parametri: debitul de filtrare la funcţionare discontinuă şi continuă, compoziţia turtei din spaţiul de separare, influenţa mărimii şi repartiţiei granulometrice a corpurilor solide, cît şi a materialului filtrant asupra debitului de filtrare, umiditatea reziduală a turtei de materiale solide, necesarul de energie şi consumul specific de muncă, acesta din urmă fiind raportul dintre puterea electrică activă şi debitul de suspensie filtrată.

KIESEWETTER. W. şi ALT, C., Chem. Ind. 105 (XXXIV), nr. 1, 1982, p. 26—30.

A.W.

Distilarea în coloane cu umplutură. Noţiunea de unitate de transfer este des folosită pentru dimensionarea coloanelor de absorbţie şi a striperelor. Prin modificarea modului de calcul a unităţii de transfer metoda poate fi extinsă şi pentru dimensionarea coloanelor de distilare. Înălţimea totală a stratului de umplutură se determină înmulţind înălţimea unei unităţi de transfer cu numărul total de unităţi de transfer necesare separării amestecului dorit. Sînt propuse relaţii de clacul a înălţimii unităţii de transfer independente de compoziţie. Calculele de dimensionare trebuie să ia în considerare şi variaţia înălţimii unităţii de transfer în diferitele zone ale coloanei. Pentru o dimensionare cît mai bună este indicat să se cunoască condiţiile de interfaţă.

WAGGONER, R. C., Hydroc. Process. **60**, nr. 12, dec. 1981, p. 119—122.

I.B.

Repararea conductelor. Conductele reprezintă 15—30% din totalul investiţiilor, iar repararea lor 5—10% din cheltuieli la o instalaţie chimică. Tehnologia fabricării conductelor a început printr-o activitate pur manuală şi a evoluat de la utilizarea unor dispozitive şi maşini pînă la automatizare. Valorificarea economică a acestei evoluţii a necesitat măsuri organizatorice şi anume, diviziunea muncii şi centralizarea confecţionării conductelor. Drept consecinţă, a crescut importanţa pregătirii operaţiilor: de la funcţiuni parţiale, s-a trecut la ateliere permanente şi apoi la organizarea unor planificări descentralizate, controlate de o uzină centrală de fabricare a conductelor. Cerinţele faţă de repararea respectiv confecţionarea conductelor sînt în creştere: cheltuieli de proiectare, de execuţie şi de montaj reduse, durată de viaţă mare, calitatea superioară a sudurilor, legături mobile cît mai puţine, posibilitate de reparaţii rapide. În mod corespunzător au trebuit introduse măsuri, ca creşterea gradului de sistematizare (standardizare) a conductelor, utilizarea unor dispozitive mecanice mai productive, îmbunătăţirea sistemului informaţional pentru planificarea muncii şi controlul fabricaţiei.

JOCHENS, R., Chem. Ind. 105 (XXXIV), nr. 1, 1982, p. 31—33.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Transformarea oxidului de fier galben pentru fabricarea benzilor magnetice. 2. Cîteva consideirente cu privire la procesele fizico-chimice însoţitoare. Oxidul de fier este unul din cele mai importante preparate care este folosit ca substanţă magnetizabilă în tehnica imprimării sonore pe cale magnetică. Tehnologia obţinerii acestei substanţe este diferită, dar proprietăţile finale ale benzilor, şi mai ales parametrii electroacustici, sînt puternic influenţate de metoda aplicată. În principiu, etapele principale ale procesului sînt: oxid galben de fier $\xrightarrow{\text{deshidratare}}$ hematit $\xrightarrow{\text{reducere}}$ magnetită $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ maghemită. Determinantă pentru fabricarea benzilor magnetice este ultima etapă. Concluziile au fost trase pe baza analizelor chimice, morfologice şi structurale, cît şi a curbelor de analiză termodiferenţială. S-a constatat că proprietăţile magnetice ale maghemitei, precum şi proprietăţile electroacustice ale benzilor magnetice sînt reflectate de desfăşurarea curbelor analizelor termodiferenţiale ale oxidului galben de fier. De asemenea s-a observat că suprastructura din maghemită, obligatorie pentru calitatea benzilor magnetice, se formează încă din soluţia solidă magnetică / maghemită, cînd conţinutul de maghemită devine predominant. Se face un studiu al structurii diferitelor etape, dar mai ales al maghemitei. Discuţiile sînt duse în comparaţie cu proprietăţile produsului final folosit pentru fabricarea benzilor magnetice „low noise".

WOLSKI, W. şi WOLNIEWICZ, A., Farbe Lack, **87**, nr. 11, noiemb. 1981, p. 925—930.

E.B.

Separarea electrostatică a componentelor din minerale de potasiu. Premisele pentru o separare eficientă electrostatică a componentelor din minerale de potasiu sînt mărunţirea mineralului pînă la o granulaţie care pune în libertate diferitele minerale şi aplicarea unor sarcini electrice cu semn diferit sau putere diferită asupra componentelor materialului măcinat. Se discută influenţarea încărcării componentelor mineralelor de potasiu, respectiv diferitele posibilităţi de separare. În continuare se discută etapele necesare pentru separarea electrostatică a mineralelor existente în minerale de potasiu: uscarea—măcinarea; condiţionarea;

încălzirea şi uscarea; aplicarea sarcinii şi potrivirea umidităţii relative a atmosferei; separarea. Metoda descrisă a fost elaborată pe cale empirică. Ea prezintă o serie de avantaje: consum redus de energie la randamente mari de substanţe valoroase, flexibilitate, lipsă de perturbări prin impurităţi de argile şi praf, deşeurile de NaCl rezultă în formă solidă şi nu sub formă de leşii concentrate, lipsa aproape totală de probleme de coroziune.

BOCK, R., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 12, dec. 1981, p. 916—924.

E.B.

Producerea fluorurii de calciu din fluosilicat de potasiu. Se expun datele experimentale privind o nouă tehnologie de obţinere a CaF_2 sintetice, pe baza reacţiei dintre K_2SiF_6 şi amoniac, urmată de tratarea cu carbonat de calciu a soluţiei rezultate de fluoruri de calciu şi de amoniu. Se dă schema fluxului tehnologic elaborat, pe baza condiţiilor de lucru optime stabilite. Produsul finit, după uscare la 110—120°C, avea următoarea compoziţie chimică: CaF_2 — 93,3%; P_2O_5—0,08%; SiO_2—0,32%; $CaCO_3$ — 1,8%.

SAHAROV, V. S., OLIFSON, A. L., RODIN, V. I. ş.a., Him. Prom. nr. 1, ian. 1982, p. 25—27.

G.G.

Celulă cu membrană pentru fabricarea cloro-sodicelor. Descrierea unei celule noi. După o discutare critică a celor două metode clasice de obţinere a clorului şi hidroxidului de sodiu, se arată că în ultimii ani a apărut o nouă tehnologie pentru electroliza saramurii, care conduce la obţinerea de NaOH de puritate ridicată şi bună concentraţie (25—35%), nu impurifică mediul ambiant şi permite o economisire de energie. Procesul se bazează pe folosirea în celulă electrolitică a unei membrane cationice, care, separînd fizic compartimentul catodic de cel anodic, împiedică amestecarea celor doi electroliţi şi a gazului şi permite transferul selectiv al ionilor de sodiu din compartimentul anodic, în care circulă saramura, în compartimentul catodic, în care se produce NaOH. Această nouă tehnologie s-a putut dezvolta numai după punerea la punct a membranelor care manifestă o bună selectivitate cationică (chiar în prezenţă de electroliţi foarte concentraţi), o bună conductibilitate, rezistenţă la atacul chimic faţă de clor — pe de o parte — şi faţă de soluţii alcaline concentrate — pe de altă parte. Membranele folosite au structură de polimeri perfluoruraţi conţinînd grupe sulfonice sau carboxilice capabile la schimb ionic şi sînt fabricate de diverse firme. În prezent, ICI a dezvoltat un model propriu de celulă cu membrană, denumită FM21. Celula este prevăzută cu electrozi unipolari şi are membrana interpusă în mod simplu între electrozi. Consumul de energie, pentru o densitate de curent de 2 000 A/m² este de aproximativ 2 300 kWh/t NaOH cu prevedere de reducere la 2 000 kWh/t NaOH. Se discută pe larg acest tip de celulă.

LONGHI, P., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 11, noiemb. 1981, p. 728—730,

E.B.

Purificarea acidului fosforic de impurităţi solubile. În uzinele producătoare de fosfor, se obţin din procesul tehnologic aşa-numitele „nămoluri cu fosfor", care conţin circa 70% fosfor elementar şi care se valorifică servind la producerea acidului fosforic. Acidul fosforic fabricat din nămoluri conţine cantităţi considerabile de impurităţi: CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, F. Autorii au elaborat o nouă tehnologie de purificare a H_3PO_3 din nămoluri, bazată pe absorbţia impurităţilor însoţitoare pe sorbenţi (bioxid de siliciu şi cărbune activ).

BUGHENOV, E. S., MALKIN, B. I., GAFAROVA, A. G. ş.a. Him. Prom. nr. 12, dec. 1981, p. 739—740.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Intensificarea proceselor de granulare a superfosfaţilor în granulatoare tambur. Se recomandă căile de intensificare a pocesului de granulare a superfosfaţilor pulverulenţi şi se propune o nouă schemă tehnologică, în baza căreia operaţiile de umectare şi de granulare a superfosfaţilor pulverulenţi se efectuează separat. Se arată că, prin modificarea granulatorului tambur uzual, în vederea separării utilajului de umectare de tamburul de granulare propriu-zis, se măreşte considerabil randamentul procesului de granulare. Se prezintă schema de principiu a aparatului modificat.

RUSTAMOV, I. I., Him. Prom., nr. 1, ian. 1982, p. 43—45.

G.G.

Suprarăcirea topiturilor de săruri în sistemele $NH_4H_2PO_4$—NH_4NO_3 şi $NH_4H_2PO_4$—NH_4NO_3—KCl. Studiul sistemelor de săruri topite $NH_4H_2PO_4$—NH_4NO_3 şi $NH_4H_2PO_4$—NH_4NO_3-KCl prezintă un deosebit interes practic pentru tehnologia îngrăşămintelor de tipul NP şi NPK. Cercetările au arătat că în ambele sisteme de topituri apare la un moment dat fenomenul de suprarăcire persistentă. S-a stabilit că temperatura de suprarăcire în anumite condiţii, poate depăşi 50—80°C, în acest caz temperatura de cristalizare putînd fi cu 30—35°C mai scăzută decît temperatura de cristalizare normală a eutecticului corespunzător.

KONONOV, A. V. şi MARKOV, S. V., Him. Prom., nr. 12, dec. 1981 p. 740—742.

G.G.

Procesul de obţinere a etilenoxidului şi regenerarea catalizatorului de argint folosit în acest proces. În prezent, etilenoxidul se obţine exclusiv prin oxidarea directă a etilenei cu oxigen, folosind un catalizator de argint pe suport. Deşi acest proces este cunoscut de 50 de ani, selectivitatea formării etilenoxidului nu a putut fi mărită peste 75%. Cauza este o reacţie secundară, anume arderea totală a etilenei la bioxid de carbon şi apă, reacţie mai exotermă decît reacţia principală. Căldura degajată este folosită la obţinere de vapori de apă. Rezultă că mărirea selectivităţii este legată de o pierdere de energie. Catalizatorul este format dintr-un material poros, ca oxidul de aluminiu, în formă de inele, bile sau cilindri, pe care este depus 5—20% argint. Pentru mărirea activităţii lui (selectivitate şi activitate) se adaugă promotori, ca urme de 20—300 mg/kg, astfel încît în prezent s-au atins selectivităţi iniţiale de 80%. Întrucît catalizatorii îmbătrînesc cu uşurinţă, ei trebuie înlocuiţi, înlocuire care este legată de cheltuieli diferite, mai ales de materiale. Ca urmare s-a propus o metodă de regenerare, dezvoltată în 1974 pe scară de laborator şi aplicată din 1975 în industrie. Regenerarea constă în impregnarea catalizatorului cu o soluţie metanolică de sare de cesiu şi uscare la 120°C. Metoda permite o economisire de etilenă şi oxigen, precum şi de materialul catalizatorului. Ea este simplă şi s-a dovedit adecvată în numeroase cazuri industriale. Selectivitatea creşte, în funcţie de tipul catalizatorului, între 1 şi 8%. După regenerare intervine din nou îmbătrînirea, care, însă, în unele cazuri a putut fi compensată prin repetarea o dată sau de două ori, a regenerării.

REBSDAT, S., MAYER, S., şi ALFRANSEDER, J., Chem. -Ing.-Tech., 53, nr. 11, noiemb. 1981 p. 850—854.

E.B.

5. ALCOOLUL METILIC

Procedeul ICI de joasă presiune

Procedeul britanic ICI permite obținerea unui alcool metilic chimic pur destinat industriei chimice sau de tip carburant, folosind ca materii prime hidrocarburi gazoase, lichide sau solide.

În acest procedeu, care este în fapt o aplicație a procedeului de reformare a hidrocarburilor cu vapori, materia primă folosită după ce este în prealabil desulfurată prin metoda catalitică sau de absorbție, este amestecată cu abur și introdusă într-un reformer tubular. Gazele reformate părăsind fascicolul tubular al reformerului la temperaturi între 800 și 900°C sînt răcite la temperatura mediului ambiant cu recuperarea căldurii. După răcire ele sînt comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal acționat de o turbină la presiuni între 50 și 100 at. După comprimarea gazelor de sinteză sînt introduse în instalația de sinteză a metanolului din care metanolul brut rezultat este purificat prin distilare cu ajutorul a două sau trei coloane. Sinteza metanolului decurge la temperaturi între 200 și 300°C în prezență de catalizatori pe bază de cupru cu o mare stabilitate chimică și cu o durată de utilizare de pînă la patru ani. Reactorul de metanol este un vas sub presiune conținînd un singur strat de catalizator care poate fi încărcat pe la partea superioară a acestuia și evacuat pe la bază în cîteva ore. Masa de reacție este răcită în reactor, în mod rapid, în mai multe zone, prin injectarea de gaz de sinteză rece. Reactorul este astfel conceput încît căldura de reacție este recuperată, întregul proces fiind optimizat din punct de vedere termic astfel încît să se obțină o valorificare maximă a căldurii la toate nivelele de temperatură, în paralel cu o economie maximă în ceea ce privește consumurile specifice.

În cazul în care, ca materie primă pentru sinteza alcoolului metilic se folosesc combustibili grei sau cărbuni, aceștia sînt supuși unei oxidări parțiale cu ajutorul oxigenului și a aburului. Din gazul de sinteză astfel rezultat se elimină mai întîi compușii cu sulf și se corectează raportul dintre oxid de carbon și hidrogen la cel necesar sintezei metanolului. Oxidarea parțială poate avea loc și la o presiune intermediară așa încît să nu apară necesară o nouă comprimare a gazului de sinteză înainte ca acesta să fie introdus în reactorul de metanol.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de metanol variază în funcție de materia primă folosită după cum urmează:

	Combustibil greu	Benzină	Gaze naturale
Materii prime, kcal 10^6	7,8	7,7	7,3
Energie electrică, kWh	88	35	35
Apă de proces, m^3	0,75	1,15	1,15
Apă de răcire, m^3	88	64	70
Catalizatori, $	1,8	1,8	70

În funcțiune pe plan mondial sînt în prezent 25 de instalații care folosesc acest procedeu, iar alte 12 sînt în curs de construcție. Mărimea instalației variază de la 50 la 2 500 t/zi metanol

Procedeul Lurgi de joasă presiune

Procedeul Lurgi permite obținerea alcoolului metilic pornind de la o gamă largă de hidrocarburi de la metan la asfalt.

În cazul folosirii de hidrocarburi inferioare (de la metan pînă la benzină) acestea, după ce sînt supuse unei desulfurări prealabile sînt supuse unui proces de reformare cu aburi la temperaturi variind între 850 și 860°C cu formare de gaz de sinteză.

În cazul folosirii de hidrocarburi cu greutate moleculară mică devine economic adaosul de bioxid de carbon. Căldura de reacție este valorificată sub formă de abur de înaltă presiune, care este folosit la comprimarea gazelor și la distilarea metanolului.

Gazul de sinteză rezultat din procesul de reformare este comprimat la 50—80 at încălzit și introdus în amestec cu gazele recirculate în reactorul de sinteză al metanolului. Reactorul de tip cilindric cu fascicul tubular, are spațiul tubular umplut cu catalizator și spațiul intertubular umplut cu apă fierbinte. Temperatura de reacție (250—260°C) este reglată prin reglarea presiunii apei fierbinte din spațiul intertubular.

Asigurarea unui transfer corespunzător al căldurii de reacție la apa fierbinte permite obținerea a 1—1,4 t abur/t de metanol și protejează catalizatorul chiar în cazul funcționării reactorului în condiții anormale.

Gazele rezultate din reactor sînt răcite pentru condensarea metanolului, gazele reziduale rămase în urma acestei operații fiind reciclate la compresor. O mică porțiune din acestea sînt purjate și folosite ulterior fie pentru desulfurarea materiei prime, fie drept combustibil.

Metanolul brut este rafinat prin distilare.

În cazul folosirii ca materie primă a unor reziduuri petroliere grele acestea sînt supuse unei oxidări parțiale cu oxigen și aburi la temperatura de 1400—1500°C și la presiuni de 55—60 at.

Din proces rezultă un amestec de gaze conținînd în părți egale hidrogen și oxid de carbon, precum și urme de bioxid de carbon, metan, hidrogen sulfurat și pulberi de carbon. Pentru eliminarea pulberilor de carbon gazele sînt spălate cu apă într-un scruber. Carbonul este recuperat din apă și reciclat în reactor.

După desulfurare, parte din gaze sînt supuse conversiei pentru a corecta raportul dintre hidrogen și oxidul de carbon și apoi reunite cu fluxul principal pentru a fi trimise la sinteza metanolului.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de metanol variază în funcție de natura materiei prime după cum urmează:

	Reziduuri grele	Benzină	Gaze naturale
Materii prime, GJ	36,8	21,20	29,3
Combustibil, GJ	—	8,6	—
Energie electrică, kWh	180	—	50
Apă de proces, m^3	0,81	0,80	0,76
Apă de răcire, m^3	75	40	45
Chimicale și catalizator, $	0,6	1,15	1,02

Procedeul descris este aplicat în 15 instalații în funcțiune avînd capacități de producție între 430 și 2 000 t metanol/zi, alte 7 instalații cu capacități de producție între 450 și 2 500 t/zi metanol fiind în curs de construcție.

Procedeul Haldor Topsoe

Acest procedeu permite obținerea alcoolului metilic de orice calitate pornind de la hidrocarburi gazoase, lichide sau solide.

În funcție de materia primă folosită se adoptă varianta tehnologică cea mai adecvată. În cazul folosirii de hidrocarburi gazoase sau lichide cu un punct de fierbere de sub 240°C, procedeul folosit este următorul:

Materia primă este supusă unui proces de desulfurare cu ajutorul oxidului de zinc fierbinte la temperatura de 400°C. În cazul în care materia primă folosită conține compuși cu sulf inactivi, ea se supune în prealabil unui proces de hidrogenare.

Reformarea materiei prime desulfurate decurge într-un cuptor cu fascicul tubular la presiuni de 16—20 at. Gazele fierbinți rezultate din cuptor sînt valorificate atît sub formă de aburi de înaltă presiune, cît și folosiți la preîncălzirea materiei prime și a aerului de combustie. Gazul de sinteză rezultat conține un considerabil exces de hidrogen.

Sinteza metanolului decurge la presiuni de 70—90 at în trei reactoare cu curgere radială echipate cu schimbătoare de căldură exterioare.

Căldura de reacţie este în întregime recuperată şi valorificată. O parte din gazele introduse sînt transformate în metanol, restul fiind recirculate în amestec cu gaze de sinteză proaspete. Excesul de hidrogen este eliminat prevenind astfel formarea metanului.

În cazul folosirii de hidrocarburi lichide grele sau solide ele sînt transformate în gaz de sinteză prin gazificare şi conversie parţială a oxidului de carbon folosind procedeul Topsoe care permite conversia chiar şi în prezenţa hidrogenului sulfurat.

După eliminarea acestuia şi a bioxidului de carbon gazul de sinteză este introdus în secţia de sinteză a metanolului unde sinteza acestuia are loc la presiuni între 50—70 at.

În cazul folosirii ca materie primă a gazelor naturale, consumurile de materii prime şi utilităţi pe tona de metanol sînt următoarele, în funcţie de calitatea produsului finit:

	Metanol carburant	Metanol tehnic pur
Gaze naturale, kcal 10^6	7,3	7,3
Abur, kg	—400	0
Apă demineralizată, kg	790	790
Apă de răcire, m^3	130	130
Energie electrică, kWh	15	15

(Hydr. Proc. 1981)

ACIDUL AZOTIC

Procedeul Sabar

Acest procedeu permite obţinerea unui acid azotic concentrat (80—99%) din amoniac şi aer fără să necesite oxigen, energie pentru răcire şi agenţi de deshidratare (acid sulfuric sau azotat de magneziu). Oxizii de azot în gazele reziduale pot fi reduşi prin absorbţie la sub 200 p.p.m. Procedeul permite obţinerea acidului azotic la concentraţii diferite simultan. În acest procedeu oxizii de azot rezultă dintr-un amestec de amoniac şi aer într-un reactor în prezenţa catalizatorului de platin-rodiu la presiunea atmosferică. În aceste condiţii apa rezultată din reacţie sub formă de vapori poate fi condensată cu pierderi minime de oxizi de azot, prin absorbţie. De asemenea, oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică asigură un minim de pierderi de catalizator precum şi randamente de conversie ridicate. Căldura de reacţie este folosită la obţinerea aburului şi la preîncălzirea gazelor reziduale înainte de evacuarea în atmosferă. Gazele rezultate din reactorul de oxidare al amoniacului sînt răcite în final într-un răcitor condensator din care, apa de reacţie se separă sub formă de acid azotic de 2%. După adaosul de aer secundar care conţine bioxid de azot reciclat, gazele de reacţie sînt comprimate la presiuni între 6 şi 13 at şi introduse într-o coloană de absorbţie în care se formează acidul superazeotropic. Bioxidul de azot rămas în gaze este absorbit fizic într-o a doua coloană de absorbţie. Acidul azotic conţinînd bioxid de azot, care se evacuează din această coloană, este introdus într-o coloană de desorbţie din care bioxidul de azot este evacuat cu ajutorul unui curent de aer secundar şi reintrodus cu curentul principal de gaze în compresor. Gazele reziduale rezultate de la absorbţia fizică supuse unei separări a vaporilor de acid azotic sînt preîncălzite şi expandate prin turbina de gaze reziduale.

Acidul superazeotropic este mai întîi stripat cu ajutorul unui curent de aer secundar pentru eliminarea bioxidului de azot şi apoi trimis la rectificare. Prin operaţia de rectificare se separă acidul azotic concentrat de cel azeotropic care este reciclat în instalaţia de aborbţie.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de acid azotic sînt următoarele:

— amoniac anhidru 281 kg
— energie electrică 335 kWh
— apă de răcire ($\Delta t = 10°C$) 180 m^3
— catalizator 60 mg
— aburi — numai cel recuperat din proces.

Autorii procedeului susţin că investiţia specifică este substanţial redusă în comparaţie cu procedeul HOKO (întrucît nu necesită oxigen şi nici instalaţii de răcire) iar costurile de fabricaţie sînt mai mici din aceleaşi motive.

Procedeul a fost experimentat pe o perioadă de peste 5 ani într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 120 t/zi. A doua instalaţie de o capacitate mult mai mare este în curs de construcţie în Uniunea Sovietică.

Procedeul Grande Paroisse

Acest procedeu permite obţinerea acidului azotic în proces continuu în două variante tehnologice şi anume la o singură presiune sau la două presiuni diferite.

Oxidarea amoniacului cu ajutorul aerului atmosferic decurge într-un reactor în care gazele sînt trecute peste o sită de platin drept catalizator. Oxizii de azot rezultaţi sînt răciţi, comprimaţi răciţi din nou şi apoi introduşi într-un absorber pentru obţinerea acidului azotic. Acesta este suflat cu aer şi apoi trimis la rezervoarele de depozitare. Gazele rezultate de la suflare cu aer sînt reciclate în absorber.

În varianta tehnologică cu o singură presiune, oxidarea amoniacului şi absorbţia oxizilor de azot rezultaţi au loc la o singură presiune între 5 şi 10 at. În aceste condiţii consumul de amoniac şi de platin pe tona de acid azotic sînt mai ridicate dar investiţia specifică este mai redusă decît în cazul folosirii a două presiuni.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de acid azotic 100% folosind în instalaţie o presiune unitară de 8 at sînt următoarele:

— amoniac anhidru 282 kg
— catalizator 140 mg
— aburi 650 kg
— apă de răcire 140 m^3
— energie electrică 9 kWh

În varianta tehnologică cu două presiuni, vaporii de amoniac în amestec cu aerul sînt supraîncălziţi şi trecuţi peste o sită de platin-rodiu drept catalizator. Presiunea la care decurge oxidarea este fixată de la caz la caz între 3,5 şi 6 at.

Oxizii de azot formaţi sînt răciţi cu recuperarea căldurii, comprimaţi la presiuni stabilite între 8 şi 13 at şi absorbiţi în apă într-o coloană cu talere perforate. Gazele reziduale conţinînd oxizi de azot sub 150 p.p.m. sînt expandate într-o turbină şi apoi evacuate în atmosferă.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de acid azotic 100% folosind în instalaţie presiunea de 4 at la oxidare şi 10 at la absorbţie sînt următoarele:

— amoniac anhidru 280 kg
— catalizator 90 mg
— aburi 600 kg.
— apă de răcire 140 m^3
— energie electrică 9 kWh

Procedeele descrise asigură un consum redus de energie electrică şi purificare avansată a gazelor reziduale ce se evacuează în atmosferă.

Prima instalaţie pusă în funcţiune prin procedeul Grande-Paroisse datează din anul 1957. Ca urmare a perfecţionărilor aduse, în ultimii 5 ani, un mare număr de instalaţii noi au utilizat acest procedeu, situaţie ce a dus la faptul că aproximativ 30% din capacităţile noi construite pe plan mondial să utilizeze acest procedeu.

M.L.

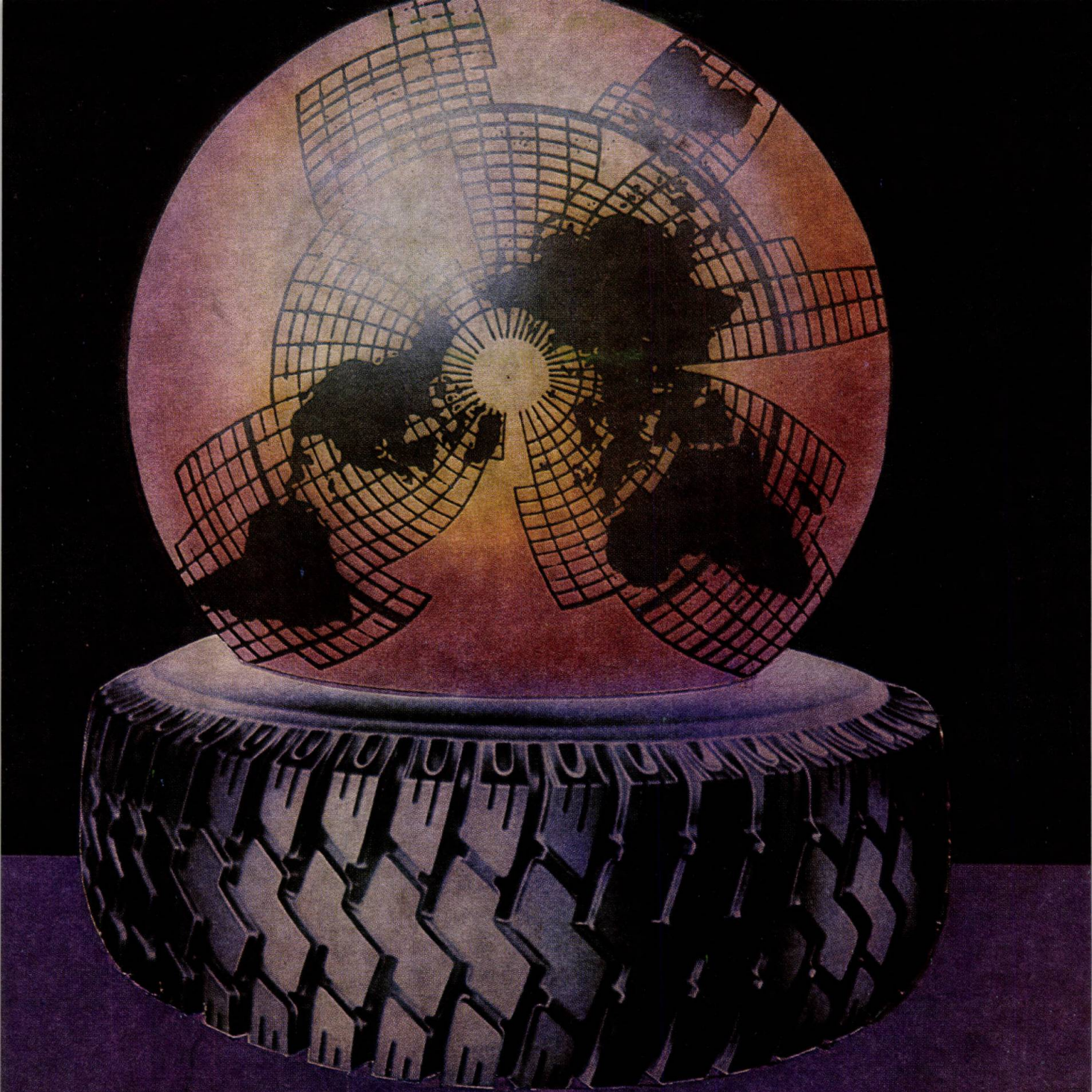
Continuare în nr. 6

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304



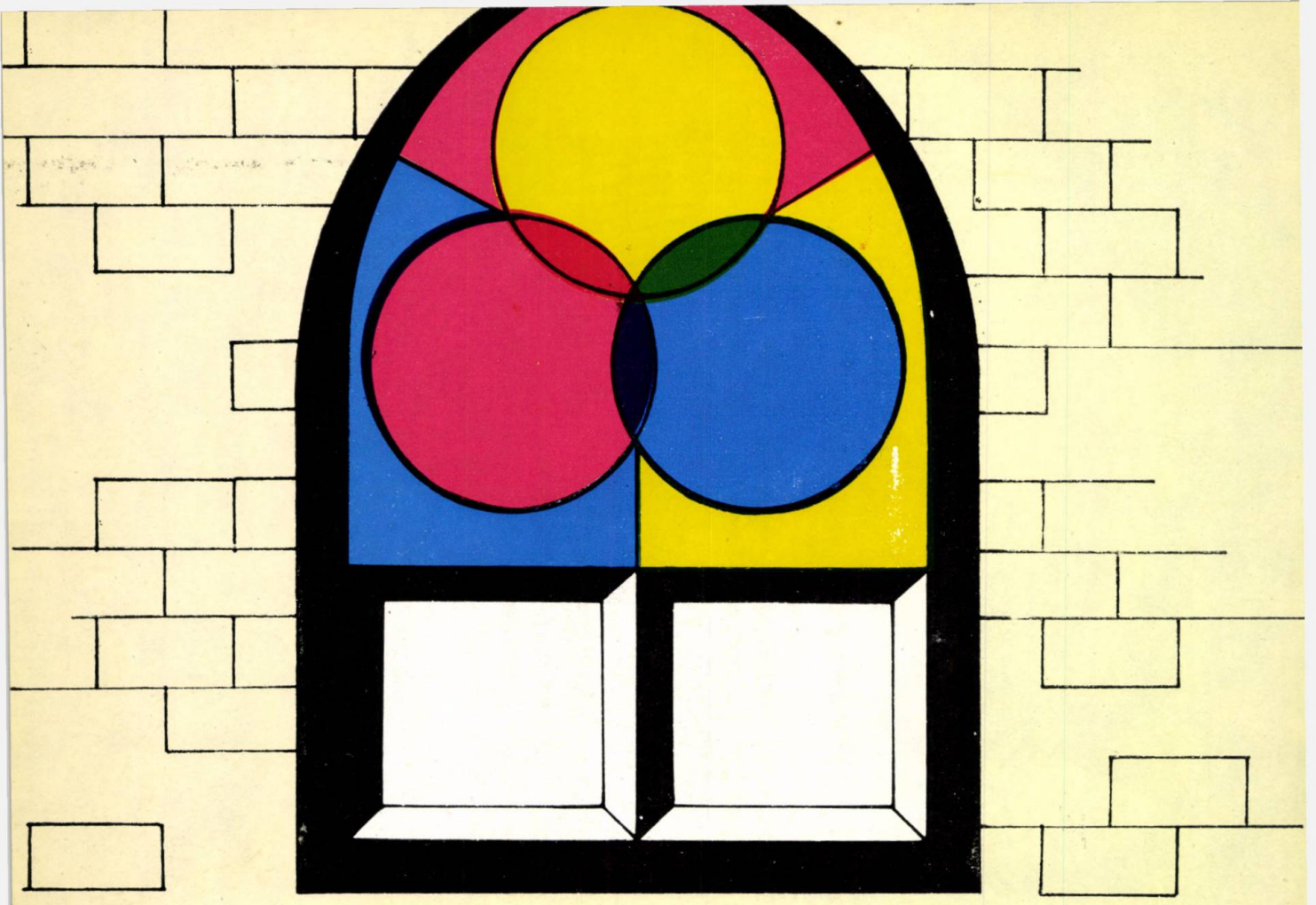
INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

ROMANIAN

PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P.O.B.: 1—74
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene

E 1446

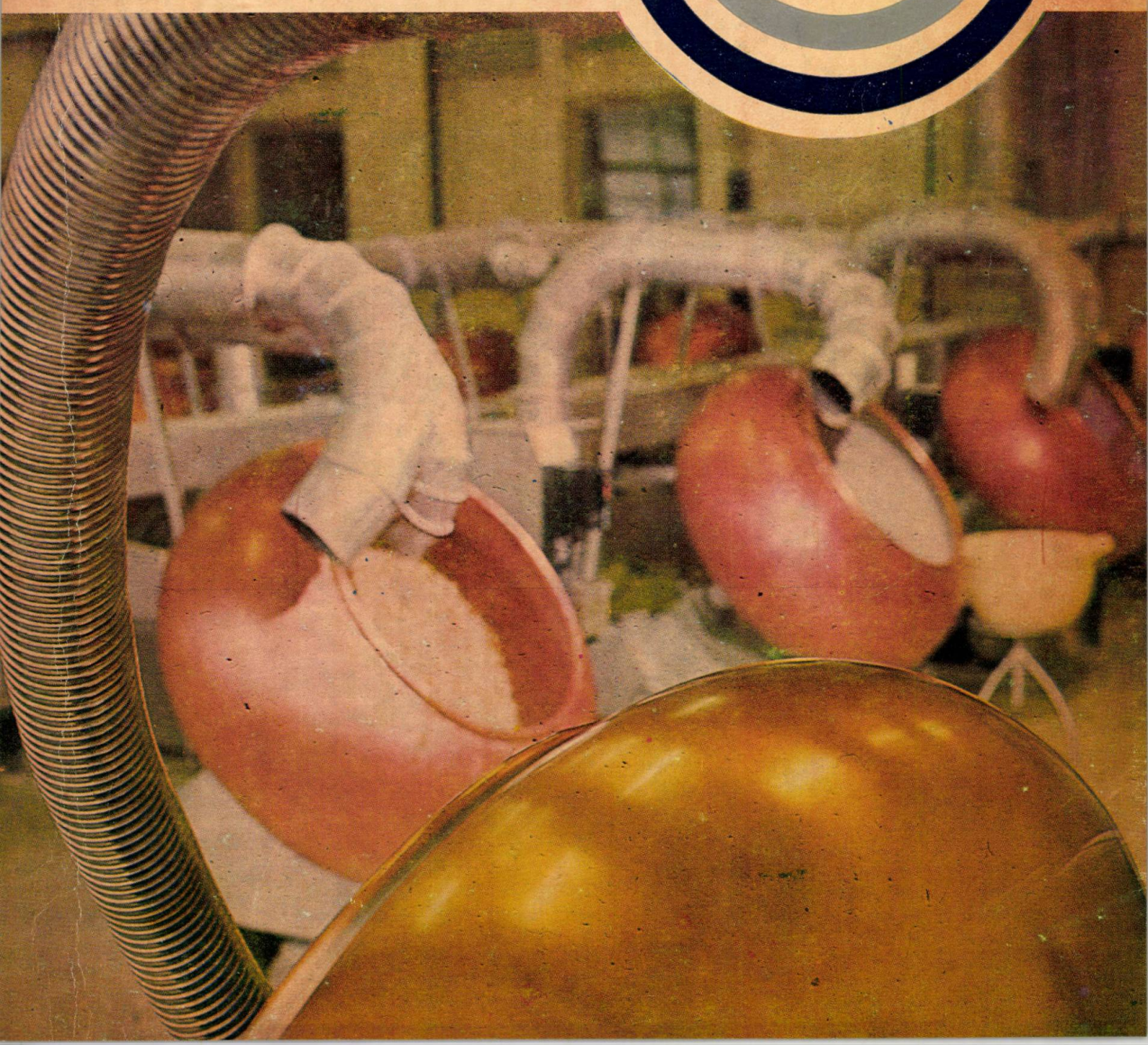
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iunie 1932
vol. 33 pag. 513—592
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (6) 513—592 (1932)

REFERATIVA

6



ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Iunie 1982
vol. 33 pag. 513—592
Chem. Abstr.:
RCBUAU 33 (6) 513—592

6

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU, VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

O. COSTIŞOR şi S. POLICEC
Noi compuşi coordinativi pirazolonici. V. Studiul termogravimetric al unor complecşi homo- şi heterodinucleari ai N,N′- bis(antipirilmetil)piperazinei 520

GH. SURPĂŢEANU, E. RUCINSCHI, I. CIOCOIU, M. PETROVANU, I. ZUGRĂVESCU, N. ANTOHE, A. SAUCIUC şi C. MOISA
Sinteza unor derivaţi de stiren parasubstituiţi prin metoda Wittig 525

S. MATEI, J. RUSSU, P. COLŢEA şi R. GRECU
Condensarea 2-benzimidazolacetatului de etil cu compuşi carbonilici 527

ST. CURCĂNEANU, M. PĂTRAŞCU, E. GEORGESCU, P. FILIP, N. DINCĂ şi G. NIAC
Evaluarea energiilor de activare ale procesului global de transfer la demonomerizarea policlorurii de vinil-suspensie 531

L. MARTA şi M. VANCEA
Proprietăţi electrice ale unor niobaţi de bariu şi stronţiu 537

M. CONSTANTINESCU, E. TĂTAR-MOISESCU, O. IULIAN şi I. TRUŞCĂ
Prepararea electrolitică a cromatului de plumb în curent ondulat 542

E. SÎRGHIE, V. NĂSTASĂ şi I. SÂRGHIE
Separarea prin extracţie a elementelor din grupa a III-a. IV. Separarea în sistemele sulfocianură—prometazină şi sulfocianură—clorpromazină 547

H. NAŞCU, C. SÂRBU, E. MORARU şi T. HODIŞAN
Caracterizarea unor faze staţionare pentru cromatografia pe strat subţire 550

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB şi M. STRETCU
Comportarea la coroziune în mediu marin a unor protecţii realizate din chituri indigene. I 554

R. VLĂDUŢESCU
Mărirea eficienţei regenerării instalaţiilor de demineralizare cu schimbători de ioni 558

M. RENERT
Oboseala oligociclică a corpurilor cilindrice cu racord radial. Studiu de caz 563

SCURTE COMUNICĂRI

M. LECA şi G. CIOROIANU
Stabilizarea amestecurilor din praf de cărbune şi păcură în vederea utilizării drept combustibili 568

I. LINGVAI şi M. SCARLETE
Contactarea ohmică a plachetelor de siliciu dublu dopate prin difuziune 569

AL. NACU şi D. NACU
Separarea şi concentrarea paladiului prin extracţie cu ajutorul *p*-fenetididei acidului 1-mercaptopropionic. 570

• **Noutăţi pe meridiane** 572 • **Din ţările socialiste** 581
• **Documentare** 582 • **Recenzii** 530, 541, 546, 562, 565

Coperta: Intreprinderea de medicamente — Bucureşti. Aspect interior.

CONTENTS

O. COSTIŞOR, S. POLICEC
New Pyrazolonic Coordinative Compounds. V. Thermogravimetric Study of Some Homo and Heteronuclear Compounds of N,N′-bis(antipirimethyl) piperazidine 520

GH. SURPĂTEANU, E. RUCINSCHI, I. CIOCOIU, M. PETROVANU, I. ZUGRĂVESCU N. ANTOHE, A. SAUCIUC, C. MOISA
Synthesis of Some Styrene Derivatives Substituted by the Wittig Method 525

S. MATEI, J. RUSSU, P. COLŢEA, R. GRECU
Condensation of Ethyl 2-benzimidazoleacetate with Carbonyl Compounds 527

ST. CURCĂNEANU, M. PĂTRAŞCU, E. GEORGESCU, P. FILIP, N. DINCĂ, G. NIAC
Evaluation of Overall Transfer Process Activation Energies at Vinyl Polychloride Slurry Demonomerization 531

L. MARTA, M. VANCEA
Electrical Properties of Some Barium and Strontium Niobates 537

M. CONSTANTINESCU, E. TĂTAR-MOISESCU, O. IULIAN, I. TRUŞCĂ
Electrolytical Preparation of Lead Chromate in Wave Current 542

E. SÎRGHIE, V. NĂSTASĂ, I. SÂRGHIE
Separation by Extraction of Group III Elements. IV. Separation in the Thiocyanate-prometazine and Thiocyanate-chloropromazine Systems 547

H. NASCU, C. SÂRBU, E. MORARU, T. HODIŞAN
Characterization of Some Stationary Phases for Thin Layer Chromatography 550

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Corrosion Behaviour of Some Indigenous Putties Protections in Sea Water Medium. I 554

R. VLĂDUŢESCU
Increase of Demineralization Plants Recovery Yield with Ion Exchangers 558

M. RENERT
Low-cycle Fatigue of Cylindrical Vessels with Radial Nozzles 563

BRIEF REPORTS

M. LECA, G. CIOROIANU
Stabilization of Coal Dust-Fuel Oil Mixtures with a View to be Used for Fuels 568

I. LINGVAI, M. SCÂRLETE
Ohmic Contacting of Double Doped Silicium Plates by Diffusion 569

AL. NACU, D. NACU
Paladium Separation and Concentration by Extraction with 1-mercaptopropionic Acid *p*-phenidine 570

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, Romănia
COVER: Drugs Entreprise — Bucharest. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

О. КОСТИШОР, С. ПОЛИЧЕК
Новые пиразолоновые координационные соединения. V. Термогравиметрическое изучение гомо и гетеродициклических комплексов N,N′ — бис (антипиримети́л) пиперазина 520

Г. СУРАЭЦЯНУ, Е. РУЧИНСКИ, И. ЧОКОЮ, М. ПЕТРОВАНУ, И. ЗУГРЭВЕСКУ, Н. АИТОХЕ, А. САУЧУК, К. МОИСА
Синтез некоторых паразамещенных производных стирола методом Виттига 525

С. МАТЕЙ, Ж. РУССУ, П. КОЛЬЦЯ, Р. ГРЕКУ
Конденсация 2-бензимидазолацетата этила с карбонильными соединениями 527

ШТ. КУРКЭНЯНУ, М. ПЭТРАШКУ, Е. ДЖОРДЖЕСКУ, П. ФИЛИП, Н. ДИНКЭ, Г. НЬЯК
Оценка энергий активации общего процесса передачи при демономеризации суспензионного поливинилхлорида 531

Л. МАРТА, М. ВАНЧА
Электрические свойства некоторых ниобатов бария и стронция 537

М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Е. ТЭТАР-МОЙСЕСКУ, О. ЮЛЬЯН, И. ТРУШКЭ
Электролитическое получение хромата свинца в волновом токе 542

Е. СЫРГИЕ, В. НЭСТАСЭ, И. СЫРГИЕ
Разделение экстракцией элементов III-ей группы. IV. Разделение в системах роданид — прометазин и роданид — хлорпромазин 547

Н. НАШКУ, К. СЫРБУ, Е. МОРАРУ, Т. ХОДИШАН
Характеристика некоторых стационарных фаз для тонкослойной хроматографии 550

О. РАДОВИЧ, Е. ВАСИЛЕСКУ, П. ДРОБ, М. СТРЕТКУ
Исследование поведения при коррозии в морской среде некоторых защитных покрытий из замазок собственного производства. I 554

Р. ВЛЭДУЦЕСКУ
Повышение эффективности регенерирования линий деминерализации с ионообменниками 558

М. РЕНЕРТ
Олигоциклическая усталость цилиндрических корпусов с радиальным патрубком. Примерное изучение. 563

М. ЛЕКА, Г. ЧОРОЯНУ
Стабилизация смесей угольная пыль — мазут с целью использования в качестве топлива. 568

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ЛИНГВАЙ, М. СКАРЛЕТЕ
Омическое контактирование кремниевых плакет, повторно травленных диффузией. 569

АЛ. НАКУ, Д. НАКУ
Разделение и концентрирование палладия экстракцией с помощью п-фенетидина 1-меркаптопропионовой кислоты 570

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.
ОБЛОЖКА: Предприятие по медикаментам — Бухарест. Внутренний бид.

INHALT

O. COSTIŞOR, S. POLICEC
Neue Pyrazolonkoordinationsverbindungen. V. Thermogravimetrische Erforschung einiger homo- und heterozweikerniger Komplexverbindungen des N,N′-bis(Antipyrilmethyl) – Piperazins 520

GH. SURPĂŢEANU, E. RUCINSCHI, I. CIOCOIU, M. PETROVANU, I. ZUGRĂVESCU, N. ANTOHE, A. SAUCIUC, C. MOISA
Synthese einiger parasubstituierter Styrolderivate durch die Wittig-Methode 525

S. MATEI, J. RUSSU, P. COLŢEA, R. GRECU
Kondensation des Äthyl 2-benzimidazolazetats mit Karbonylverbindungen 527

ST. CURCĂNEANU, M. PĂTRAŞCU, E. GEORGESCU, P. FILIP, N. DINCĂ, G. NIAC
Einschätzung der Aktivierungsenergien des globalen Übergangsprozesses bei der Entmonomerisierung des S-Polyvinylchlorids 531

L. MARTA, M. VANCEA,
Elektrische Eigenschaften einiger Barium- und Strontiumniobate 537

M. CONSTANTINESCU, E. TĂTAR-MOISESCU, O. IULIAN, I. TRUŞCĂ
Elektrolytische Herstellungsweise des Bleichromats in wellenförmigem Strom 542

E. SÎRGHIE, V. NĂSTASĂ, I. SÂRGHIE
Trennung der Elemente der III. Gruppe durch Extraktion. IV. Trennung in den Rhodanat-Promethazin und Rhodanat-Chlorpromazin Systemen 547

H. NAŞCU, C. SÂRBU, E. MORARU, T. HODIŞAN
Kennzeichnung einiger Stationärphasen für die Dünnschichtchromatographie 550

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Untersuchungen betreffend das Korrosionsverhalten einiger aus einheimischen Kitten gefertigter Schutzschichten im Meerwasser 554

R. VLĂDUŢESCU
Das Steigern der Regenerierungswirksamkeit der Wasserentsalzungsanlagen mit Ionenaustauschern 558

M. RENERT
Oligozyklische Ermüdung der zylindrischen Körper mit Radialverbindung. Fallstudium 563

KURZNACHRICHTEN

M. LECA, G. CIOROIANU
Stabilisierung der Kohlenstaub- und Ölgemische für die Verwendung als Brennstoff 568

I. LINGVAI, M. SCARLETE
Ohmsche Kontaktierung der zweifach diffusionsgedoppten Siliziumplättchen 569

AL. NACU, D. NACU
Trennung und Konzentrierung des Palladiums durch Extraktion mit Hilfe des *p*-Phenetydins der 1-Merkaptopropionsäure 570

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Arzneimittelunternehmen—Bucureşti. Innenansicht

SOMMAIRE

O. COSTIŞOR, S. POLICEC
Nouveaux composés coordinatifs pyrazoloniques. V. Etude thermogravimétrique de quelques complexes homo et héterodinucléaires de la N,N'-bis(antipyriméthyle) pipérazyne 520

GH. SURPĂŢEANU, E. RUCINSCHI, I. CIOCOIU, M. PETROVANU, I. ZUGRĂVESCU N. ANTOHE, A. SAUCIUC, C. MOISA
Synthèse de quelques dérivés de styrène parasubstitués par la méthode Wittig 525

S. MATEI, J. RUSSU, P. COLŢEA, R. GRECU
Condensation du 2-benzymidazolacétate d'éthyle à composés carboniliques 527

ST. CURCĂNEANU, M. PĂTRAŞCU, E. GEORGESCU, P. FILIP, N. DINCĂ, G. NIAC
Evaluation des énergies d'activation du processus global de transfert à la démonomérisation du polychlorure de vinyle-suspension 531

L. MARTA, M. VANCEA,
Propriétés électriques de quelques niobates de baryum et de strontium 537

M. CONSTANTINESCU, E. TĂTAR-MOISESCU, O. IULIAN, I. TRUŞCĂ
Préparation électrolitique du chromate de plomb en courant ondulé 542

E. SÎRGHIE, V. NĂSTASĂ, I. SÂRGHIE
Séparation par extraction des élements du III-e groupe. IV. Séparation aux systèmes sulfocyanure-prométazine et sulfocyanure-chlorpromazine 547

H. NAŞCU, C. SÂRBU, E. MORARU, T. HODIŞAN
Caractérisation de quelques phases stationnaires pour la chromatographie à couche mince 550

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Etude concernant le comportement à la corrosion, en milieu marin, de quelques protections réalisées de mastics à reboucher indigènes. I. 554

R. VLĂDUŢESCU
Croissance de l'efficience de la régénération des installations de déminéralisation avec échangeurs d'ions 558

M. RENERT
Fatigue oligocyclique des corps cylindriques à raccord radial. Etude de cas 563

BREVES COMMUNICATIONS

M. LECA, G. CIOROIANU
Stabilisation des mélanges de poussière charbonneusefuel-oil pour être utilisés comme combustibles 568

I. LINGVAI, M. SCARLETE
Contactation ohmique des plaquettes de silicium "double dopping" par diffusion 569

AL. NACU, D. NACU
Séparation et concentration du palladium par extraction à l'aide de la *p*-phénétidine de l'acide 1-mercaptopropionique 570

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, CP 12—202, România.

LA COUVERTURE: L'entreprise de médicaments—Bucureşti. Aspect intérieur

Plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie

Sub președinția tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, în ziua de 28 mai, a avut loc, la Institutul central de chimie din București, plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

La plenară au participat membri ai Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, conducători ai unor institute centrale de cercetări, specialiști din unități de cercetare și proiectare, cadre universitare și alți invitați.

În lumina hotărîrilor plenarei C.C. al P.C.R. din 31 martie a.c., ale recentei consfătuiri de lucru de la C.C. al P.C.R., a indicațiilor date de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, plenara a analizat modul în care s-a realizat planul de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic pe anul 1981, îndeplinirea planului pe acest an, pregătirea elaborării și înfăptuirii planului pe 1983 și a programelor pe actualul cincinal.

În cadrul plenarei, tovarășul Ioan Ursu, prim-vicepreședinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, a prezentat raportul Biroului Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Expunînd activitatea desfășurată în 1981, raportul a relevat că în anul trecut au fost introduse în fabricație peste 2500 tipuri de mașini, utilaje, aparate și instalații, circa 900 materiale și bunuri de consum și au fost aplicate în producție peste 750 tehnologii. S-a acordat o atenție deosebită creșterii productivității muncii prin introducerea de noi sisteme de mecanizare și automatizare și extinderea celor existente. Ca urmare, ponderea produselor noi și reproiectate, introduse pentru prima dată în producția de serie în anul 1981, a reprezentat 18% din volumul total al producției-marfă realizate în industria republicană prelucrătoare, față de nivelul planificat, de 12%.

În raport se menționează, de asemenea, că în anul 1981 a crescut și contribuția cercetării fundamentale din domeniile matematicii, fizicii, chimiei, biologiei, precum și ale științelor economice și social-politice la realizarea sarcinilor dezvoltării tehnologice și introducerii progresului tehnic, la dezvoltarea economiei naționale.

Raportul menționează, în același timp, deficiențele existente în diferite domenii ale activității de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică și, mai ales, în activitatea de introducere a progresului tehnic.

Pentru asigurarea realizării planului de introducere a progresului tehnic pe anul 1982, raportul prevede, între altele, realizarea programelor speciale, îndeosebi a celor cu efecte imediate asupra balanțelor de energie și combustibil, de materii prime și materiale și asupra balanței de plăți externe, reducerea volumului de importuri prin îndeplinirea programelor de asimilări, a programelor de creștere a gradului de valorificare a materiilor prime; soluționarea neîntîrziată a problemelor legate de tipizarea grupelor de produse de mare complexitate și cu efecte multiple asupra producției de mașini și utilaje; sporirea contribuției cercetării științifice la valorificarea maximă a terenurilor, utilajelor și forței de muncă în vederea sporirii producției vegetale și animale.

În continuarea lucrărilor au luat cuvîntul tovarășii Iancu Drăgan, Ion Crișan, Marin Ivașcu, Barbu Petrescu, Palfalvi Attila, Iosif Bercea, Florin Tănăsescu, Maria Ionescu, Mihnea Gheorghiu, Vlad Bîlbîie și alții.

Analizînd, în spirit critic și autocritic, activitatea desfășurată pînă în prezent, vorbitorii au propus adoptarea de măsuri concrete, la nivelul unităților de cercetare, inginerie și proiectare, al institutelor centrale și academiilor de profil și al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie pentru îndeplinirea în întregime a planului pe anul în curs și recuperarea integrală a nerealizărilor din anul 1981, mai ales în sectoarele cercetării și ingineriei, cu influență asupra reducerii importurilor și creșterii exporturilor. Participanții la dezbateri au exprimat, totodată, hotărîrea fermă de a acționa în așa fel încît, în actualul cincinal să crească puternic contribuția cercetării științifice la realizarea tuturor obiectivelor și sarcinilor stabilite de Congresul al XII-lea al partidului pentru dezvoltarea economică și socială a României.

În încheierea lucrărilor plenarei a luat cuvîntul tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, care s-a referit la problemele ce s-au desprins din dezbateri și a subliniat o serie de concluzii în lumina sarcinilor și exigențelor tot mai importante pe care partidul și guvernul le pun în fața activității de cercetare științifică și tehnologică.

Într-o atmosferă de puternic entuziasm, participanții la plenară au adoptat o telegramă adresată tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România.

Cuvîntul tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu la încheierea lucrărilor plenarei Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie

Stimați tovarăși,

În încheierea lucrărilor plenarei noastre, doresc să mă refer, pe scurt, la cîteva din problemele ce s-au desprins din dezbateri și să subliniez unele concluzii, în lumina sarcinilor și exigențelor tot mai importante pe care partidul și guvernul le pun în fața activității de cercetare științifică și tehnologică.

Apreciez că raportul Biroului Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, prezentările institutelor centrale, precum și *dezbaterile din plenară au prilejuit o analiză destul de cuprinzătoare a modului în care știința și tehnologia își îndeplinesc răspunderile ce le revin în cadrul planului de stat, al programului de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, adoptat de Congresul al XII-lea al partidului.* Au fost relevate progresele obținute, precum și unele experiențe valoroase din anumite domenii de cercetare, s-a vorbit și despre lipsurile care s-au manifestat — îndeosebi în domeniul introducerii progresului tehnic — s-au făcut o serie de propuneri privind îmbunătățirea în continuare a muncii.

Urmează ca toate aceste propuneri și sugestii făcute în cadrul dezbaterilor plenarei, să fie analizate amănunțit în Biroul Executiv al Consiliului Național, iar cele care se vor dovedi juste și întemeiate să fie introduse în programele curente și de perspectivă ale unităților de cercetare.

În general, putem aprecia că plenara, — care a avut pronunțat caracter de lucru, — va contribui la impulsionarea eforturilor cercetătorilor și proiectanților pentru creșterea aportului științei și tehnologiei la dezvoltarea și modernizarea producției, la realizarea programului de dezvoltare economică și socială a țării stabilit de Congresul al XII-lea al Partidului Comunist Român.

Partidul și statul nostru se preocupă permanent de asigurarea unor condiții tot mai bune pentru dezvoltarea activității de cercetare științifică și tehnică din țara noastră. An de an sînt investite fonduri

însemnate pentru dezvoltarea și modernizarea bazei materiale a cercetării științifice, pentru ca întreaga activitate în acest domeniu să se desfășoare în pas cu cerințele tot mai complexe pe care le ridică dezvoltarea societății românești în actuala etapă și în perspectivă. Datoria tuturor celor care lucrează în domeniul cercetării și proiectării este de a face totul pentru a folosi pe deplin și cu rezultate cît mai bune baza materială creată și importantul potențial de cadre de cercetare de care dispun institutele, asigurînd organizarea exemplară a întregii activități și legarea ei de cerințele concrete ale producției, astfel ca întreaga dezvoltare a societății noastre socialiste să se realizeze — așa cum prevede Programul partidului — pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii moderne.

Din raportul Biroului Executiv și din dezbaterile plenarei a reieșit că mai sînt încă multe lucruri de făcut pentru ca cercetarea științifică și tehnologică să răspundă pe deplin marilor cerințe pe care partidul nostru i le pune în față în actualul cincinal și în perspectivă. Importantele obiective pe care le avem de realizat în această perioadă, sarcinile stabilite de partid privind realizarea unei calități noi, superioare în toate domeniile construcției socialiste, — în industrie, agricultură și transporturi, — impun intensificarea eforturilor pentru creșterea substanțială a aportului științei și tehnologiei în întreaga activitate economică și socială.

După cum cunoașteți, la Plenara Comitetului Central al partidului din luna martie și la consfătuirea de lucru a Comitetului Central din luna aceasta, secretarul general al partidului a subliniat importanța deosebită a dezvoltării bazei interne de materii prime și energie, precum și necesitatea recuperării pierderilor de materii prime, materiale și energie. Trebuie să se recondiționeze și să se refolosească toate materialele și echipamentele în vederea reintroducerii lor în circuitul economic. De asemenea, trebuie pus un accent deosebit pe reducerea consumurilor de materii prime și materiale, de combustibil și energie, precum și pe reproiectarea unor produse și tehnologii mari consumatoare.

Institutele de cercetare științifică și inginerie tehnologică trebuie să-și aducă o contribuție mai mare la introducerea în circuitul economic a unor noi zăcăminte de materii prime, la valorificarea zăcămintelor cu conținuturi utile sărace.

Este necesar să realizăm noi tehnologii care să conducă la creșterea gradului de utilizare a fiecărei tone de materie primă și material, la valorificarea tuturor subproduselor tehnologice, la reducerea greutății fizice a produselor în vederea scăderii consumurilor de materii prime și materiale, la creșterea performanțelor tehnico-economice ale acestora.

În paralel cu eforturile îndreptate spre creșterea producției de energie, cercetarea și ingineria trebuie să aibă un rol mai hotărît în stabilirea și aplicarea generalizată în practică a unor soluții de recuperare a energiei, îndeosebi în sectoarele mari consumatoare de energie și combustibil.

Avem rămîneri în urmă, pe care trebuie să le recuperăm, în ceea ce privește folosirea practică a surselor noi și refolosibile de energie — energia solară, în diferitele ei forme, energia vîntului și valurilor, biomasa, energia geotermică și altele. Este necesar ca cercetarea și ingineria să accelereze lucrările de perfecționare a soluțiilor realizate pînă în prezent pentru valorificarea acestor surse, în mod accentuat în producția de energie a țării, pentru aplicații industriale în condiții economice.

Totodată, ținînd seama de sarcinile sporite ale programului nuclear, este necesar să fie redimensionate și accelerate lucrările de cercetare și inginerie pentru asigurarea creșterii substanțiale a gradului de asimilare de către industria proprie a materialelor și echipamentelor pentru centrale nuclearo-electrice, în conformitate cu programul stabilit de Comisia centrală de partid și de stat.

Pornind de la necesitatea economisirii și utilizării raționale, eficiente a materiilor prime și energiei, va trebui să adîncim în continuare acțiunea de tipizare și standardizare a produselor, tehnologiilor și construcțiilor și să reactualizăm periodic, normele de consum.

Acționînd cu toată hotărîrea în aceste direcții, cercetarea științifică trebuie să-și aducă în modul cel mai activ contribuția la realizarea sarcinii trasate de conducerea partidului privind reducerea consumului de energie cu cel puțin 20 la sută și creșterea la 50 la sută a ponderii materiilor prime și materialelor care provin din recuperări și refolosiri.

Sarcini importante revin cercetării științifice și dezvoltării tehnologice în domeniul agriculturii și industriei alimentare. Sînt necesare eforturi sporite pentru realizarea de noi soiuri de plante și rase de animale cu productivități sporite, de noi mașini și utilaje agricole cu randamente superioare, precum și pentru găsirea de noi resurse proteice și prelucrarea superioară a acestora.

În actualele condiții economice internaționale, trebuie să ne bizuim mai mult ca oricînd pe resursele proprii. În acest scop, cercetarea are sarcina de cea mai mare importanță de a elabora și propune soluții de perspectivă, care să diminueze tot mai mult dependența noastră de importul de materii prime, materiale și energie.

În acest an, și în anul viitor, cercetarea trebuie să se concentreze în mod deosebit pe asimilarea produselor, materialelor, echipamentelor și aparaturii — inclusiv a pieselor de schimb care se mai importă. Trebuie să spunem că, față de necesitățile economiei noastre naționale, s-a făcut prea puțin în această direcție.

Avem toate condițiile pentru a ne putea îndeplini sarcinile ce ne stau în față și este de datoria noastră să folosim cît mai bine aceste condiții. Așa cum a subliniat, nu o dată, conducerea partidului, nu există problemă tehnică sau tehnologică pe care să n-o putem rezolva cu forțele cercetătorilor, inginerilor și specialiștilor noștri. Și trebuie să mergem în modul cel mai hotărît pe această cale.

Organizînd tot mai bine întreaga activitate de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Biroul Executiv trebuie să asigure, în același timp, un control și o urmărire riguroasă și sistematică a

modului în care institutele de cercetări, împreună cu direcțiile tehnice din ministere, cu întreprinderile productive finalizează aplicarea în practică a tehnologiilor și soluțiilor tehnice elaborate.

Biroul Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie va trebui să elaboreze, în acest scop, un plan concret de măsuri, care să cuprindă responsabilități și termene precise pentru reactualizarea programelor interdisciplinare, care stau la baza planului.

În special vor fi urmărite programele privind energetica nucleară, industria aeronautică, de valorificare a minereurilor cu conținuturi utile scăzute, a materialelor recuperabile și refolosibile, de reducere a consumurilor materiale și de energie, de eliminare a pierderilor tehnologice, precum și programele privind sursele noi de energie, combustibili și carburanți sintetici.

Să se stabilească măsuri concrete pentru realizarea în termen și la nivelul calitativ cerut a prevederilor acestor programe. În acest sens trebuie concentrate forțele de cercetare și a bazei tehnico-materiale de cercetare existente în institute și unități de producție.

O altă sarcină prioritară pe care Biroul Executiv trebuie să o urmărească permanent este activitatea de microproducție de materiale speciale, echipamente, aparate și instalații de înaltă tehnicitate atît pentru nevoile interne, cît și pentru export.

Să se prevadă măsuri pentru creșterea calificării, pentru reciclarea și perfecționarea cadrelor din cercetare, pentru utilizarea cît mai rațională și eficientă a acestora în funcție de sarcinile de plan pe care institutele le au de realizat.

Este necesar să se stabilească modalități precise de urmărire și raportare lunară a felului în care se realizează toate aceste sarcini.

Biroul Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, conducerile institutelor centrale de profil trebuie să-și îmbunătățească în mod substanțial stilul de muncă, să participe în mod direct la activitatea din unitățile de cercetare și de producție, la viața politică a colectivelor din unități, a organizațiilor de partid, de masă și obștești, să cunoască îndeaproape problemele reale, preocupările de muncă și viață ale fiecărui colectiv, să contribuie în mod nemijlocit la rezolvarea acestora, să mobilizeze oamenii muncii la înfăptuirea exemplară a sarcinilor de plan de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică și promovarea progresului tehnic, pentru a asigura introducerea în producție a rezultatelor cercetării la un înalt nivel de calitate și eficiență economică. Fiecare membru al Comitetului de conducere al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, fiecare cercetător și om de știință trebuie să fie un militant activ și ferm pentru transpunerea în viață a politicii partidului nostru, a sarcinilor ce revin științei și tehnologiei.

Peste cîteva zile va avea loc plenara Comitetului Central al partidului consacrată activității ideologice. Cu acest prilej se vor stabili sarcini și obiective concrete și în ce privește rolul și contribuția științei la viața ideologică a țării, la educarea materialistă a oamenilor muncii, la lărgirea orizontului lor de cunoaștere. Prin însăși natura profesiunii lor, oamenii de știință, toți lucrătorii pe tărîmul științei și tehnicii trebuie să fie promotori activi ai noului în domeniul lor de activitate, să acționeze pentru a face cunoscute în rîndul maselor — îndeosebi ale tineretului — cele mai valoroase cuceriri ale cunoașterii științifice. Numai în acest fel oamenii de știință vor contribui ei înșiși la formarea și dezvoltarea unei conștiințe înaintate, fiind cunoscut că — așa cum o arată viața — acolo unde nu pătrunde lumina științei, a cunoașterii moderne, își fac loc obscurantismul și misticismul, omul devenind sclavul unor idei și concepții înapoiate, retrograde.

Vă este cunoscut, de asemenea, că nu peste mult timp își va începe lucrările sesiunea specială a Adunării Generale a Organizației Națiunilor Unite, consacrată dezarmării. Țara noastră acordă o atenție deosebită acestei sesiuni și este hotărîtă să-și aducă întreaga contribuție la încheierea ei cu măsuri practice, concrete, în vederea înfăptuirii unui proces real și efectiv de dezarmare și, în primul rînd, de dezarmare nucleară. Cercetătorii și oamenii de știință din țara noastră, constituiți în Comitetul național „Oamenii de știință și pacea", vor trebui ca, împreună cu oamenii de știință din celelalte țări, să-și facă puternic auzit glasul la O.N.U. și în alte foruri internaționale, să afirme cu hotărîre — și pe această cale — voința de pace a poporului român, politica de dezarmare pe care o promovează susținut partidul și poporul nostru. Comitetul național „Oamenii de știință și pacea", avînd sprijinul activ al tuturor slujitorilor științei din țara noastră, va trebui să desfășoare largi inițiative în acest scop, organizînd conferințe, simpozioane și alte acțiuni pe tema păcii și dezarmării.

În încheiere, doresc să exprim, încă o dată, convingerea că puternicul detașament al oamenilor de știință și cercetătorilor din țara noastră, conștienți de înaltele răspunderi ce le revin în înfăptuirea întregii politici interne și externe a partidului și statului nostru, vor face totul pentru a se ridica la înălțimea acestor mari răspunderi, pentru a-și spori și mai mult contribuția la dezvoltarea economică și socială a țării, la desfășurarea cu succes a operei de construcție socialistă, de ridicare a României pe trepte tot mai înalte de civilizație și progres.

Vă urez tuturor noi succese în înfăptuirea programului de dezvoltare a științei și tehnologiei.

OTILIA COSTIȘOR
SEPTIMIA POLICEC

Noi compuși coordinativi pirazolonici.

V. Studiul termogravimetric al unor complecși homo- și heterodinucleari ai N,N'-bis(antipirilmetil)piperazinei

C.Z. 547.772.2—386

Se studiază cinetica descompunerii termice în azot a complecșilor de tip M_2LCl_n ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, Zn^{2+}, $n = 4$ și $M = Fe^{3+}$ $n = 6$, iar L = bis-antipirilmetil-piperazina) și $MZnLCl_n$ ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} $n = 4$ și $M = Fe^{3+}$ $n = 5$) prin două metode integrale: Coats-Redfern și J. Zsako, conducînd la o bună corespondență a rezultatelor.

Kinetics of thermal decomposition in nitrogen of the M_2LCl_n ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, Zn^{2+}, $n = 4$ and $M = Fe^{3+}$, $n = 6$, when L = bis-antipyrilmethyl-piperazidine) and $MZnLCl_n$ ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, $n = 4$ and $M = Fe^{3+}$, $n = 5$) type compounds is studied by means of Coats-Redfern and J. Zsakó integral methods and a good correspondence of results is obtained.

Изучалась кинетика термического разложения в азоте соединений типа M_2LCl_n ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, Zn^{2+}, $n = 4$ и $M = Fe^{3+}$, $n = 6$, aL = бис-антипирил-метил-пиперазин) и $MZnLCl_n$ $M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, $n = 4$ и $M = Fe^{3+}$, $n = 5$) двумя интегральными методами: Коатс — Редферн и Ж. Сако, приводящими к хорошему соответствию результатов.

În lucrări anterioare, s-au prezentat sinteza și proprietățile fizico-chimice ale N,N'-*bis*(antipirilmetil)piperazinei [1] și ale unor combinații coordinative homo- [2] și heterodinucleare [3] ale acestui ligand cu unele elemente tranziționale din prima serie.

În scopul obținerii unor informații suplimentare, această lucrare își propune un studiu termogravimetric al substanțelor din această clasă.

Partea experimentală

S-a realizat studiul termogravimetric al substanțelor:

— antipirină, de proveniență „Centrofarm";

— N,N'-*bis*(antipirilmetil)piperazină (*L*), preparată conform [1];

— M_2LCl_n ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, Zn^{2+}, $n = 4$ și Fe^{3+}, $n = 6$ preparate conform [2], iar $MZnLCl_n$ ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, $n = 4$ și $M = Fe^{3+}$, $n = 5$), preparate conform [3].

Analiza termogravimetrică a substanțelor s-a realizat la un aparat MOM — R.P.U. calibrat față de Al_2O_3 la temperaturi de pînă la 900°C, în aer și în azot.

Rezultate și discuții

Curbele de descompunere termogravimetrică în aer ale complecșilor sintetizați indică existența a două faze de descompunere bine delimitate. Alura unor astfel de curbe este prezentată în figura 1 pentru cazul descompunerii termogravimetrice a Cu_2LCl_6.

Prima fază se produce la temperaturi cuprinse între 350 și 390°C, iar a doua are loc la 580—640°C (tabelul 1). Ambele procese sînt exoterme. În afara

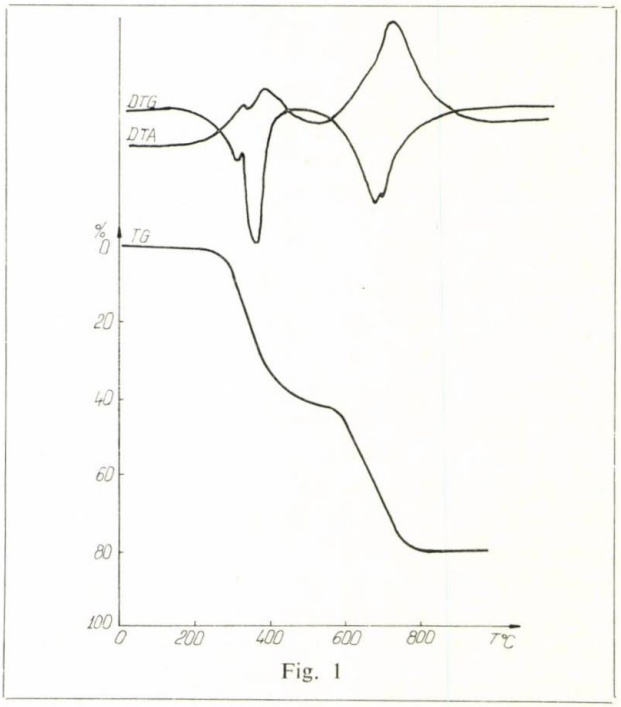


Fig. 1

Chim. OTILIA COSTIȘOR și dr. ing. SEPTIMIA POLICEC, Centrul de chimie, Timișoara.

Tabelul 1

DESCOMPUNEREA TERMICĂ ÎN AER A ANTIPIRINEI, N,N'-BIS (ANTIPIRILMETIL) PIPERAZINEI ŞI COMPLECŞILOR EI

Substanţa	Temperaturi, °C	Pierderi în greutate, %		Atribuiri
		găsit	calculat	
Antipirina	295	15,5	14,98	N_2
	320	77	76,5	
	490	8	—	
N,N'-bis(antipirilmetil)piperazina	130	7	6,89	Apa de cristalizare
	305	70	67,34	Fragmente pirazolonice şi piperazinice
	450	23	—	
Co_2LCl_4	350	43	—	
	640	37	—	
	—	20	21,5	Co_2O_3
Cu_2LCl_4	380	39,7	—	
	580	40,0	—	
	—	19,8	21,15	CuO
Zn_2LCl_4	365	35,5	—	
	640	41,1	—	
	—	21,0	20,95	ZnO
$Fe_2LCl_6 \cdot 2H_2O$	210	4,4	4,25	$2\ H_2O$
	330	36,2	—	
	590	41,9	—	
	—	17,5	18,91	Fe_2O_3
$CoZnLCl_4$	355	38,0	—	
	600	43,5	—	
		20,0	21,83	$Co_2O_3 + ZnO$
$CuZnLCl_4$	320	40,5	—	
	620	38,7	—	
		19,5	21,25	$CuO + ZnO$
$FeZnLCl_5 \cdot H_2O$	200	2,66	2,24	H_2O
	390	31,7	—	
	610	42,6	—	
	—	21,0	19,30	$ZnO + Fe_2O_3$

celor două faze de descompunere menţionate, curbele TG, DTG şi DTA ale $Fe_2LCl_6 \cdot 2H_2O$ şi $FeZnLCl_5 \cdot H_2O$ înregistrează la 200°C, respectiv 210°C, procese endoterme însoţite de o scădere a greutăţii de 4,2, respectiv de 2,7%. Aceste scăderi de greutate se atribuie pierderii a două (valoare calculată 4,25%), respectiv, unei molecule de apă (valoare calculată 2,24%).

Din compararea curbelor TG, DTG, DTA ale combinaţiilor complexe cu cele ale ligandului N,N'-*bis*(antipirilmetil)piperazina şi ale antipirinei, se constată o bună asemănare a acestora.

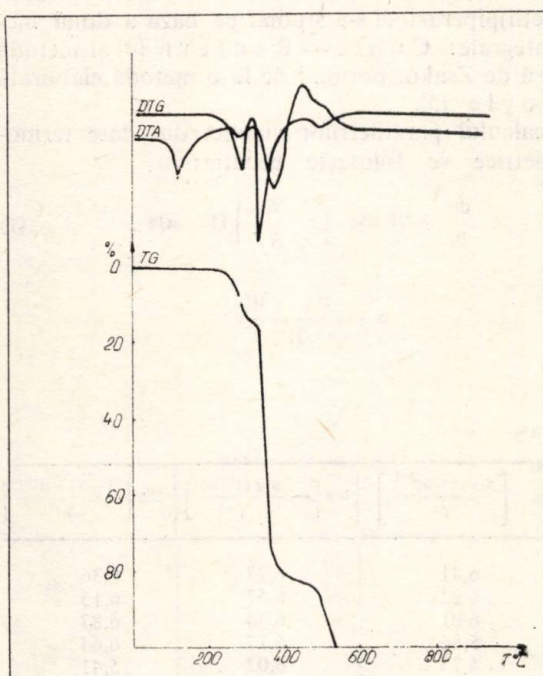


Fig. 2

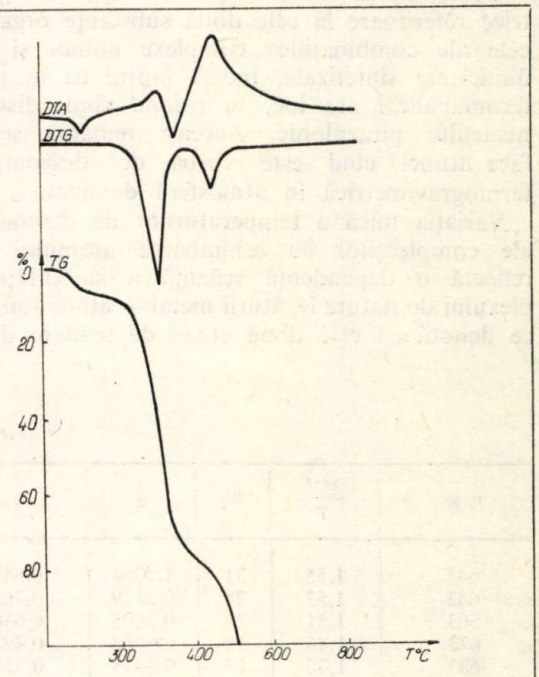


Fig. 3

Tabelul 2

TEMPERATURI DE DESCOMPUNERE A COMPLECȘILOR PIRAZOLONICI ÎN ATMOSFERĂ DE AZOT

Substanța	Temperaturi de descompunere, °C		
	apă crist.	etapa 1	etapa 2
Co_2LCl_4	—	400	720
Cu_2LCl_4	—	390	615
Zn_2LCl_4	—	355	680
$Fe_2LCl_6 \cdot 2H_2O$	205	385	720
$CoZnLCl_4$	—	380	690
$CuZnLCl_4$	—	395	685
$FeZnLCl_5 \cdot H_2O$	210	365	700

Descompunerea termică a antipirinei începe la 295°C, cu o scădere în greutate de 15%. Această scădere corespunde valorii calculate de 14,98%, pentru cazul în care au loc deschiderea și fragmentarea ciclului, astfel încît să se elibereze o moleculă de azot. Foarte aproape, la 320°C, are loc combustia celorlalte fragmente ale ciclului pirazolonic (scădere de masă calculată 76,5%), dovedită de efectul exoterm înregistrat pe curba DTA.

Analiza termogravimetrică a N,N′-*bis*(antipirilmetil)—piperazinei în atmosferă de aer arată că (tabelul 1, fig. 3) procesul de descompunere are loc după aceeași schemă. La 120°C are loc eliberarea a două molecule de apă cu care substanța cristalizează, iar la 305°C are loc, odată cu pierderea a 2 moli de azot, combustia celorlalte fragmente.

În cazul ligandului, ca și al complecșilor, curba TG înregistrează cele două procese ca o singură scădere de masă; curba DTG prezintă, însă, în zona respectivă un umăr.

Confruntarea datelor (tabelul 1) termogravimetrice referitoare la cele două substanțe organice cu cele ale combinațiilor complexe homo- și heterodinucleare sintetizate, indică faptul că în procesul termoanalizei are loc, în primul rînd, distrugerea nucleului pirazolonic. Aceeași remarcă se poate face atunci cînd este vorba de descompunerea termogravimetrică în atmosferă de azot.

Variația mică a temperaturilor de descompunere ale complecșilor cu schimbarea atomului central reflectă o dependență scăzută a stabilității complexului de natura legăturii metal — atom donor, ceea ce denotă că cele două etape de scădere de masă

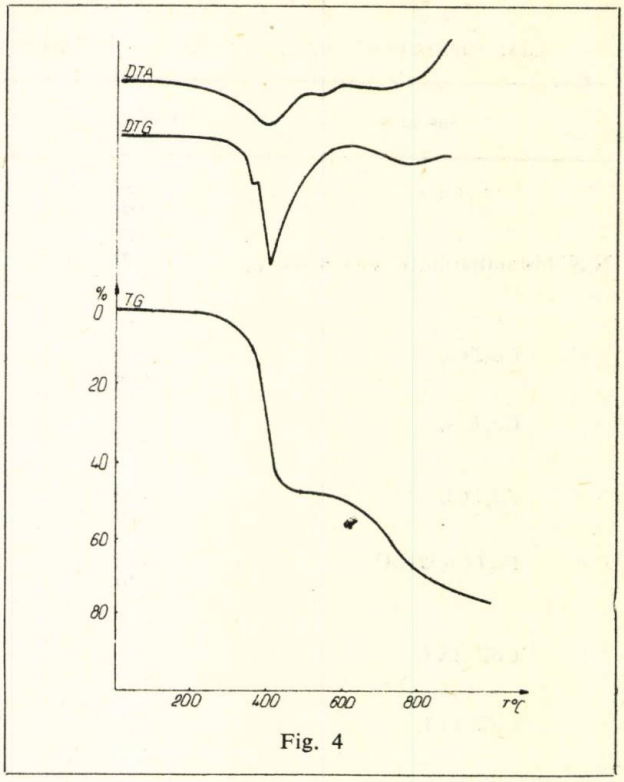


Fig. 4

în curbele TG și DTG se referă la descompunerea ligandului.

Din datele înscrise în tabelele 1 și 2 se constată că descompunerea în aer este inițiată, la o temperatură mai joasă decît în azot, de oxidarea ligandului coordinat. În plus, se constată că atunci cînd termoanaliza se efectuează în atmosferă de azot, procesul de descompunere nu este terminat la 900°C, în timp ce descompunerea în aer conduce la oxizi de compoziție bine stabilită la această temperatură (fig. 4).

Cinetica descompunerii termice a combinațiilor complexe homo- și heterodinucleare ale N,N′-*bis*(antipirilmetil)piperazinei s-a studiat pe baza a două metode integrale: Coats — Redfern [4] și metoda propusă de Zsakó, pornind de la o metodă elaborată de Doyle [5].

În calculul parametrilor cinetici din date termogravimetrice se folosește ecuația:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp.\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n \qquad (1)$$

unde:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0};$$

Tabelul 3

METODA COATS – REDFERN

T, K	$\frac{10^{-3}}{T}$	W_t	α	$1-\alpha$	$\log \frac{\alpha}{T^2}$	$\log 3\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1/3}}{T^2}\right]$	$\log\left[-\frac{\log(1-\alpha)}{T^2}\right]$	$\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{-1}}{T^2}\right]$
643	1,55	31	1,5068	0,8493	6,44	6,41	6,77	6,36
653	1,53	28	0,2329	0,7671	6,26	6,22	6,57	6,15
663	1,51	23	0,3698	0,6302	6,07	6,01	6,34	6,87
673	1,46	18	0,5068	0,4932	5,95	5,86	6,17	6,64
683	1,46	13	0,6438	0,3562	5,86	5,73	6,02	5,41
693	1,44	8	0,7808	0,2192	5,79	5,61	5,86	5,13

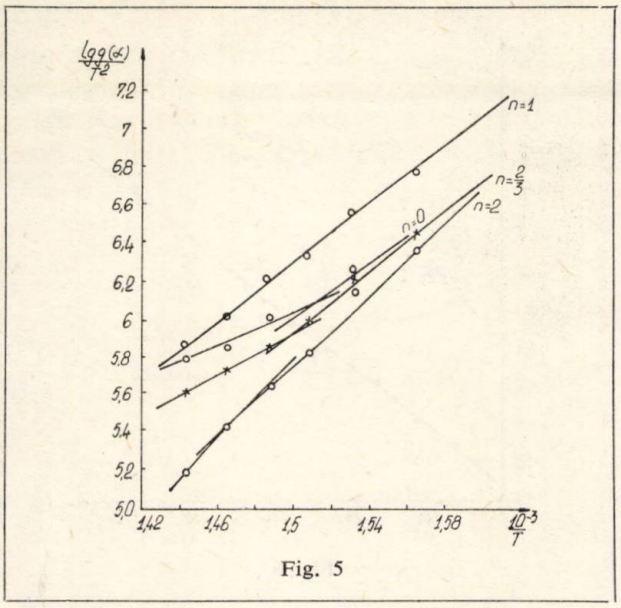


Fig. 5

W_0 este masa probei consumată în procesul studiat, g;
W_t — masa probei la timpul t, g;
A — factorul de frecvență;
E_a — energia de activare kcal/mol;
R — constanta gazelor;
T — temperatura, K.

Ținînd seamă că în analiza termogravimetrică există o dependență liniară temperatură — timp: $q = \frac{dT}{dt}$ ecuația (1) devine:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = A \exp.\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \qquad (2)$$

iar prin integrare:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{q}\int_0^T \exp.\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \qquad (3)$$

Integrala din partea stîngă, așa-numita integrală de transformare, are următoarele soluții:

$$g_{(\alpha)} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad \text{pentru } n \neq 1 \qquad (4)$$

$$g_{(\alpha)} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\ln(1-\alpha) \quad \text{pentru } n = 1 \qquad (5)$$

Modul în care se abordează integrala din partea stîngă — integrala de temperatură — diferențiază cele două metode. Metoda Coats — Redfern rezolvă această ecuație prin dezvoltare în serii asimptote. Luîndu-se în considerare doar primul termen al seriei, ecuația (4) ia forma:

$$g_{(\alpha)} = \frac{ART^2}{qE}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right] \exp.\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (6)$$

sau prin logaritmare:

$$\log \frac{g(\alpha)}{T^2} = \log \frac{AR}{qE}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right] - \frac{E}{RT} \qquad (7)$$

Metoda Coats — Redfern propune o rezolvare grafică. Reprezentînd, prin valori ale lui n, valorile corespunzătoare $\log \frac{g(\alpha)}{T^2}$ oferite de ecuațiile (4) și (5), în funcție de $\frac{1}{T}$, se obține o dreaptă, în cazul ordinului de reacție corect. Panta acestei drepte este $-\frac{E}{2{,}3\,R}$, iar cu ajutorul intersecției abscisei se calculează log A.

În continuare se exemplifică modul de calcul al parametrilor cinetici după metoda Coats — Redfern, prin descompunerea termogravimetrică în azot a Co_2LCl_4. Tabelul 3 prezintă principalele etape de calcul, iar din figurile 5 și 6 rezultă ordinul de reacție, respectiv valorile E_a și log A.

S-au făcut încercări de a se rezolva într-un mod mai precis integrala de temperatură. Introducînd în ecuația (3) $u = \frac{E_a}{RT}$ se obține:

$$g_{(\alpha)} = -\frac{AE_a}{Rq}\int_\infty^x \frac{e^{-u}}{u^2}\,du \qquad (8)$$

în care x este valoarea lui u la temperatura probei.

Dacă se notează:

$$p_{(x)} = \int_\infty^x \frac{e^{-u}}{u^2}\,du \qquad (9)$$

Tabelul 4

VALORILE $g_{(\alpha)}$ LA DIFERITE TEMPERATURI ALE PROBEI Co_2LCl_4

T, °C	α	$n=0$ $\log \alpha$	$n=1$ $\log\left[\ln \frac{1}{1-\alpha}\right]$	$n=2$ $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$
370	0,15068	−0,824	−0,804	−0,752
380	0,23287	−0,633	−0,581	−0,519
390	0,3698	−0,432	−0,350	−0,231
400	0,5068	−0,295	−0,153	0,013
410	0,6438	−0,190	0,014	0,256
420	0,7808	−0,107	0,181	0,551

Tabelul 5

ENERGIILE DE ACTIVARE APARENTĂ (kcal/mol) CORESPUNZĂTOARE δ_{min}.

$n=0$		$n=1$		$n=2$	
E	δ	E	δ	E	δ
24	0,0440	36	0,0366	48	0,0261
26	0,0369	38	0,0177	50	0,0198
28	0,0381	40	0,0242	52	0,0253

Tabelul 6

ENERGIILE DE ACTIVARE APARENTĂ ŞI FACTORUL DE FRECVENŢĂ ALE COMPLECŞILOR PIRAZOLONICI STUDIAŢI

Substanţa	E_a		log A	
	Zsakó	Coats–Redfern	Zsakó	Coats–Redfern
Co_2LCl_4	38,6	37,25	11,974	10,674
Cu_2LCl_4	24,2	23,84	7,449	6,939
Zn_2LCl_4	28,8	27,98	8,419	7,813
$Fe_2LCl_6 \cdot 2H_2O$	22,1	22,04	6,284	5,852
$CoZnLCl_4$	26,9	27,35	8,215	8,063
$CuZnLCl_4$	24,0	23,26	7,029	6,406
$FeZnLCl_4 \cdot H_2O$	26,1	24,48	7,429	6,544

se obţine:

$$g_{(\alpha)} = -\frac{AE_a}{Rq} p_{(x)} \qquad (10)$$

sau, după logaritmare:

$$\log \frac{AE_a}{Rq} = \log g_{(\alpha)} - \log p_{(x)} = B \qquad (11)$$

Principala dificultate în aplicarea ecuaţiei (10) constă în faptul că $p_{(x)}$ conţine două variabile: temperatura şi energia de activare aparentă. În metoda propusă de Zsakó, $-\log p_{(x)}$ este întabelat ca funcţie de temperatură şi energia de activare aparentă. Metoda propusă de Zsakó constă în a găsi printr-o tehnică „trial-and-error", o valoare E_a pentru care se asigură cea mai bună constantă a lui $B = \log g_{(\alpha)} - \log p_{(x)}$, constantă relevată de o deviaţie medie pătratică minimă:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Sigma(B_i - B)^2}{r}} . \qquad (12)$$

În relaţia (12), B_i reprezintă valori individuale, iar B — valoarea medie obţinută din r date experimentale.

Tabelul 4 prezintă principalele etape de calcul necesare obţinerii parametrilor cinetici în cazul termoanalizei Co_2LCl_4.

Conform relaţiei (11), pentru fiecare ordin de reacţie se calculează valorile B_0, B_1 şi B_2 pentru toate temperaturile. Pentru fiecare caz se calculează valoarea δ. Energia de activare aparentă şi ordinul de reacţie sînt cele care corespund unui δ minim.

În cazul complexului Co_2LCl_4, se obţin rezultatele din tabelul 5.

Se observă uşor că în cazul de faţă ordinul de reacţie este 1. Pentru $n = 1$ se calculează B_i şi B cu ajutorul valorilor interpolate ale lui $-\log p_{(x)}$ pentru energii cuprinse între 38 şi 40 kcal/mol. Rezultatele sînt:

	E_a, kcal/mol		
	38	38,2	38,4
δ	0,0177	0,0171	0,0185

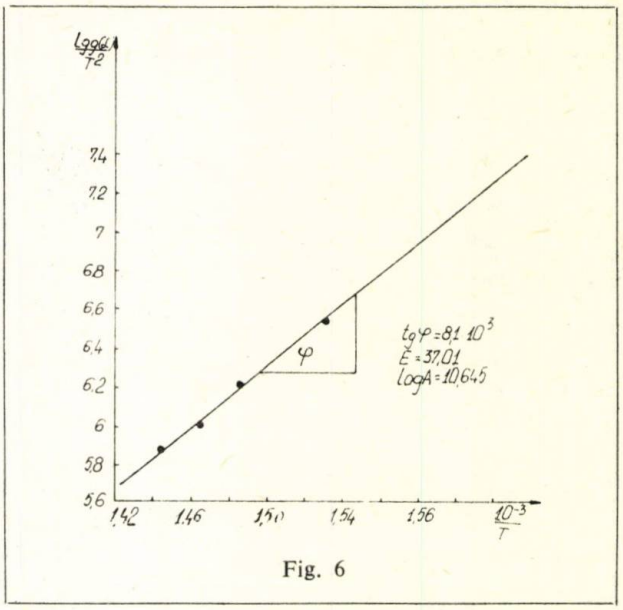


Fig. 6

δ are valoarea minimă pentru $E_a = 38{,}2$, care corespunde unei valori $B_1 = 15{,}169$. Cu aceste date, din ecuaţia (12) se află factorul de frecvenţă $\log A = 12{,}76$

În tabelul 6 se prezintă rezultatele obţinute prin cele două metode utilizate pentru determinarea energiei de activare aparente şi a factorului preexponenţial, în cazul descompunerii termice a unor compuşi coordinativi homo- şi heterodinucleari ai N,N'-*bis*-(antipirilmetil)piperazinei cu unele elemente tranziţionale din prima serie.

Se constată o bună corelare a rezultatelor obţinute prin cele două metode. Valorile apropiate ale parametrilor cinetici, exceptînd cele ale Co_2LCl_4, arată o dependenţă redusă a acestora de natura ionului metalic central.

Concluzii

1. S-a studiat descompunerea termică în aer a complecşilor de tip M_2LCl_n($M = Co^{2+}$, Cu^{2+}, Zn^{2+}, $n = 4$ şi $M = Fe^{3+}$ $n = 6$) şi $MZnLCl_n$($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} $n = 4$ şi $M = Fe^{3+}$ $n = 5$) în condiţii neizoterme, stabilindu-se că procesul de distrugere are loc la molecula ligandului, fără distrugerea legăturii metal — oxigen.

2. Descompunerea în azot se produce la temperaturi mai înalte decît în aer.

3. S-au calculat energiile de activare aparente şi factorul de frecvenţă în cazul descompunerii complecşilor hetero- şi homodinucleari ai N,N'-*bis*(antipirilmetil)piperazinei în atmosferă de azot, înregistrîndu-se o slabă dependenţă a acestora de natura ionului metalic central.

Bibliografie

1. POLICEC, S., MAURER, A., HAVLIK, I., COSTIŞOR, O., MRACEC, M., CSUNDERLIK, C., Bul. Inst. politehnic „Traian" Vuia
2. COSTIŞOR, O., MAURER, A., POLICEC, S., Bul. Inst. politehnic „Traian Vuia", 1981.
3. COSTIŞOR, O., MAURER, A., TOMESCU, A., POLICEC, S., Bul. Inst. politehnic „Traian Vuia", 1981.
4. COATS, A.W., REDFERN. J. P., Natura **201**, 1964, p. 68
5. ZSAKÓ, J., J. Phys., Chem. **72**, 1968, p. 2 406.

Intrat în redacţie 10. X. 1980

GHEORGHE SURPĂȚEANU
EUGENIA RUCINSCHI
IOANA CIOCOIU
MAGDA PETROVANU
ION ZUGRĂVESCU
NICOLAE ANTOHE
ARIADNA SAUCIUC
CONSTANTIN MOISA

Sinteza unor derivați de stiren parasubstituiți prin metoda Wittig

C.Z. 547.538.141

În vederea obținerii unor noi derivați de stiren p-substituiți s-au utilizat metoda sării și sinteza Wittig. Din trifenilfosfină și derivații substituiți ai clorurii de benzil se obțin sărurile cuaternare de fosfoniu 10, care în mediu bazic formează fosfor-ilidele 11. Acestea la rîndul lor reacționează cu aldehida formică formînd derivații de stiren (13) ($R_1 = R_3 = H$, $R_2 = NO_2$ și $R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$).

The salt method and the Wittig synthesis were used with a view to obtain some new p-substituted styrene derivatives. From triphenylphosphine and benzyl chloride substituted derivatives, the phosphonium 10 quaternary salts are obtained, which form phosphorus ilides 11 in a basic medium. The phosphorus ilides 11 react with formic aldehyde yielding the styrene derivatives (13) ($R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$).

С целью получения новых и замещенных производных стирола применялись метод соли и синтез Виттига. Из трифенилфосфина и замещенных производных хлористого бензила получаются четвертичные соли фосфория 10, которые в щелочной среде образуют фосфор илиды 11. Последние, в свою очередь, реагируют с формальдегидном с образованием производных стирола (13) ($R_1 = R_3 = H$, $R_2 = NO_2$ и $R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$).

Reacția Wittig [1—4] constă dintr-o condensare și eliminare între o fosforilidă (1) și o aldehidă sau cetonă (2):

$$\underset{(1)}{R_3P = CR_2'} + \underset{(2)}{R_2''C = O} \longrightarrow \underset{(3)}{R_3P \rightarrow O} + \underset{(4)}{R_2'C = CR_2''}$$

În urma acestei reacții se obțin o alchenă (4) și un fosfinoxid (3).

Cea mai generală metodă de sinteză a fosfor-ilidelor constă în eliminarea acidului halogenat dintr-o sare cuaternară de fosfoniu (7).

$$\underset{(5)}{R_3P} + \underset{(6)}{X - CH_2 - R} \longrightarrow \underset{(7)}{R_3\overset{+}{P}\text{---}\overset{X^-}{C}H_2 - R'} \xrightarrow[-HX]{} (1)$$

Această cale de sinteză a fosfor-ilidelor este cunoscută sub denumirea de „metoda sării" [5, 6].

Multe săruri cuaternare de fosfoniu pot fi sintetizate prin tratarea fosfinelor terțiare cu diverși agenți electrofili. Radicalul R' din derivații halogenați de tipul (6) poate fi de natură alifatică, cicloalifatică sau aromatică. El poate fi de asemenea un halogen, un rest silil, carboxil, carbonil sau nitril.

Dintre fosfinele terțiare cea mai utilizată în sinteza Wittig este trifenilfosfina.

Dr. chim. GHEORGHE SURPĂȚEANU, dr. chim. EUGENIA RUCINSCHI, dr. chim. IOANA CIOCOIU, prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU și prof. dr. doc. ION ZUGRĂVESCU, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică. dr. chim. NICOLAE ANTOHE, dr. chim. ARIADNA SAUCIUC și dr. chim. CONSTANTIN MOISA, Centrul de cercetări pentru fibre chimice — Săvinești.

Ca baze, frecvent utilizate în vederea eliminării acidului halogenat dintr-o sare cuaternară de fosfoniu, se citează: *n*-butil-litiu, fenil-litiu [7], amoniacul [8], amidura de sodiu [9], carbonatul de sodiu [10], hidroxidul de sodiu [5] și etoxidul de sodiu [11].

Solvenții folosiți pentru realizarea reacției Wittig sînt aleși în funcție de natura sărurilor cuaternare de fosfoniu și a fosfor-ilidelor care se formează în mediul de reacție prin adăugarea bazelor. Este indicat ca atît sărurile de fosfoniu, cît și fosfor-ilidele să fie solubile în mediul de reacție. Ca mod de lucru este avantajos ca adăugarea componentei carbonilice să conducă la compuși etilenici insolubili în solventul respectiv.

Reacția Wittig are marele avantaj că permite sinteza unui număr foarte mare de compuși cu dublă legătură etilenică. În plus, în sinteza Wittig locul dublei legături este cunoscut cu foarte mare precizie. Acesta este marele avantaj pe care îl are sinteza Wittig, față de celelalte metode utilizate în vederea obținerii compușilor cu duble legături etilenice.

Scopul acestei lucrări constă în sinteza a doi derivați de stiren parasubstituiți, utilizînd metoda sării combinată cu sinteza Wittig.

Partea experimentală

Sinteza p-nitrostirenului

Într-un balon prevăzut cu agitator și pîlnie de picurare, se dizolvă 0,1 moli clorură de *p*-nitrobenzil-

ziltrifenilfosfoniu în 100 ml apă. După dizolvarea completă a sării de fosfoniu se adaugă 0,2 moli aldehidă formică (pot fi folosite soluţii apoase de aldehidă formică de diverse concentraţii).

Se porneşte agitarea amestecului de reacţie şi timp de 10 min se adaugă, în picătură, o soluţie de hidroxid de sodiu de concentraţie 25%, care conţine 0,3—0,4 moli hidroxid de sodiu.

Precipită un produs slab-gălbui, care se poate recristaliza dintr-un amestec format din alcool metilic şi apă. G.M = 149. Analiză elementară:

– teoretic:	C, %,	H, %,	N, %
	64,42	4,69	9,39
– găsit:	64,62	4,31	10,12
	64,78	4,50	

Spectrul în IR, cm^{-1}: 2900—3000, 1585, 1480, 1430, 750, 710, 690 etc.

Sinteza 2-hidroxi-5-nitrostirenului

Într-un balon prevăzut cu agitator şi pîlnie de separare se dizolvă 2,2 g clorură de 2-hidroxi-5-nitrobenziltrifenilfosfoniu în 50 ml metanol. Se adaugă 1 g paraformaldehidă dizolvată în 10 ml metanol. Se porneşte agitarea şi se începe adăugarea, în picătură, a 2 g hidroxid de sodiu dizolvat în 15 ml apă. Se agită amestecul de reacţie timp de o oră, după care se distilă pe baie de apă alcoolul metilic. Amestecul de reacţie se diluează cu apă şi se acidulează cu acid clorhidric. Separă un produs solid de culoare galbenă, care prin recristalizare dintr-un amestec benzen — ciclohexanol devine cristalin.

p.t. = 154—155°C G.M = 165

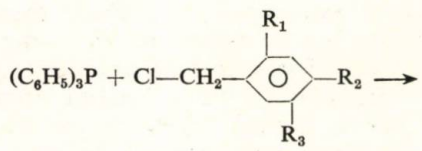
Analiza elementară:

– teoretic:	C, %	H, %	N, %
	58,18	4,24	8,48
– găsit:	58,16	4,20	8,40

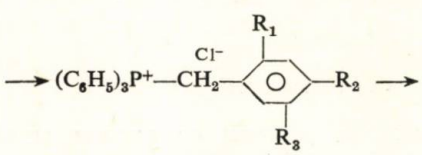
Spectrul în IR, cm^{-1}: 3380, 3000, 2850, 1620, 1545, 1330 etc.

Rezultate şi discuţii

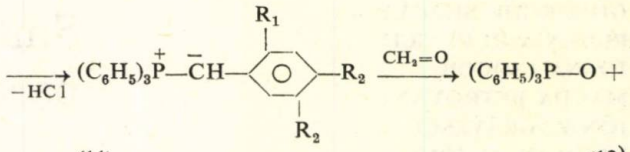
S-au sintetizat doi derivaţi de stiren (13 a) şi (13 b) după metoda sării, urmînd succesiunea de reacţii:



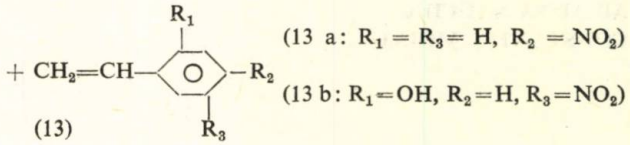
(8) (9)



(10)



(11) (12)



(13)

(13 a: $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = NO_2$)

(13 b: $R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$)

Clorura de *p*-nitrofenil (9) ($R_1 = R_3 = H$, $R_2 = NO_2$) s-a sintetizat din *p*-nitrotoluen şi clor, în prezenţa peroxidului de benzoil. Clorura (9) ($R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$) s-a obţinut prin clorometilarea *p*-nitrofenolului (12).

Sărurile cuaternare de fosfoniu (10) ($R_1 = R_3 = H$, $R_2 = NO_2$ şi $R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$) au fost sintetizate conform procedeelor de sinteză descrise în lucrările [13, 14].

Prin tratare cu hidroxid de sodiu, sărurile cuaternare de fosfoniu (10) formează „în situ" ilidele corespunzătoare (11), care reacţionează cu aldehida formică, conducînd în final la trifenilfosfinoxidul (12) şi derivaţii de stiren (13).

Structurile compuşilor (13) au fost stabilite pe baza analizelor elementare şi cu ajutorul spectrelor în IR.

Metoda Wittig utilizată în vederea sintetizării unor derivaţi de stiren substituiţi deschide largi posibilităţi de sinteză a compuşilor din această clasă.

Derivaţii de stiren substituiţi sînt folosiţi în industria cauciucurilor, a materialelor plastice şi a fibrelor sintetice.

Concluzii

1. Folosind metoda Wittig s-au sintetizat do derivaţi de stiren substituiţi (13) ($R_1 = R_3 = H$ $R_2 = NO_2$ şi $R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = NO_2$).
2. Derivaţii substituiţi ai clorurii de benzil şi sărurile cuaternare de fosfoniu au fost sintetizate după procedeele de sinteză descrise în literatură.
3. Structurile derivaţilor de stiren subtituiţi au fost stabilite pe baza analizelor elementare şi a spectrelor în IR.

Bibliografie

1. WITTIG, W., Angew chem., **68**, 1956, p. 505.
2. LEVISALLES, J., Bull. Soc. Chim. Fr. 1958, p. 1021.
3. SCHOLLKOPF, U., Angew Chem. **71**, 1959, p. 260.
4. JOHNSON, A.W., "Ylid Chemistry", Academic Press, 1966, p. 132.
5. MICHAELIS, A., GIMBORN, H.V., Ber. deut. Chem. Ges, **27**, 1894, p. 272.
6. WITTIG, G., EGGERS, E., DUFFNER, P., Ann. **619**, 1958, p. 10.
7. COFFMANN, D.D., MARVEL, C.S., J. Am Chem. Soc. 51, 1929, p. 3496
8. PINCK, L., HILBERT, G.E., J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 723.
9. GRAYSON, M., KEOUGH, P.T., J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960, p.3919.
10. MICHAELIS, A., KOHLER, E., Ber. dent. chem. Ges. **32**, 1899, p. 1566.
11. WITTIG, G., HAAG, W., Chem. Ber, **88**, 1955. p. 1654.
12. * * * Org. Synt. colectiv vol. III, p. 468
13. GRAYSON, M., KEOUGH, P.T., J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 3919.
14. HARISON, J.T., LYTHGOE, B., J. Chem. Soc. 1958, p. 843.

Intrat în redacţie: 11. X. 1980

SIMION MATEI
JANA RUSSU
PETRONELA COLȚEA
RODICA GRECU

Condensarea 2-benzimidazolacetatului de etil cu compuși carbonilici

C.Z. 547.785.5: 66.095.3

2-Benzimidazol acetatul de etil reacționează cu benzaldehida în prezența catalitică a piperidinei. Produsul normal este α-2'-(benzimidazol)-cinamatul de etil, dar orto-hidroxibenzaldehida duce la formarea 3-(2'-benzimidazol)-cumarinei iar orto-aminobenzaldehida la 3-(2'-benzimidazol)-2-chinolonă. Randamentele sînt influențate de natura și poziția substituenților din heterociclu, cît și din benzaldehidă.

Ethyl 2-benzymidazole acetate reacts with benzaldehyde in the catalytic presence of piperidine. The normal product is ethyl α-2'-(benzymidazole)-cynamate, but the ortho-hidroxibenzaldehyde leads to formation of 3-(2'-benzimidazole)-coumarin and the ortho-aminobenzaldehyde to 3-(2'-benzymidazole)-2-quinolone. Yields are influenced by the nature and position of substituents both in the heterocycle and in the benzaldehyde.

Бензимидазолацетат этила реагирует с бензальдегидом в присутствии пиперидина как катализатора. Нормальный продукт это α-2'-(бензимидазол)цинамат этила, но орто-гидроксибензальдегид ведет к образованию 3-(2'-бензимидазол)кумарина, а орто-аминобензальдегид к 3-(2'-бензимидазол)2--хинолину. На выход влияют природа и положение заместителей в гетероцикле, а также в бензальдегиде.

Sînt cunoscute multe exemple ale reacției Knoevenagel [1], dintre nucleofili cu „metilen" activat de grupe atrăgătoare de electroni (CN, COOR, NO_2 etc.) și nuclee aromatice sau heterocicli cu compuși carbonilici, în principiu cu același mecanism ca și în condensarea crotonică [2]. Reacțiile de acest tip au loc și în cataliză bazică, cînd se formează, de obicei, un singur izomer geometric. Variante ale acestei reacții sînt sinteza Perkin modificată a cumarinelor și sinteza Friedländer a 2-hidroxichinolinelor [2].

Dacă condensarea 2-benzimidazolacetonitrilului cu aldehide aromatice a fost studiată, produsele de reacție fiind substanțe antibacteriene [3—6] sau coloranți [7—10], în funcție de natura și poziția substituenților din benzaldehide, condensarea 2-benzimidazolacetatului de etil nu a fost încă descrisă în literatură.

2-Benzimidazolacetatul de etil prezintă un „metilen acidifiat" atît de grupa carbetoxi, cît și de nucleul benzimidazolic și se poate condensa cu compuși carbonilici.

În lucrare se va urmări influența substituenților în poziția 5(6) și a grupei metil în poziția 1 din nucleul benzimidazolic, precum și a sării cuaternare cu iodură de metil, asupra reacției de condensare cu benzaldehidă, cît și cu aldehide aromatice avînd substituenți în poziția *orto*, capabili de a reacționa cu grupa carbetoxi, cu formare de produse ciclice.

Partea experimentală

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru UNICAM SP 200 G, în pastile de KBr și în soluție de cloroform.

Spectrele electronice au fost înregistrate la un spectrofotometru Zeiss VUS-1 în soluții metanolice.

S-au folosit benzaldehidă proaspăt distilată, *o*-hidroxibenzaldehidă „Merck" și *o*-aminobenzaldehidă proaspăt preparată, prin reducerea *o*-nitrobenzaldehidei după metoda lui Besthorn [11].

2-Benzimidazolacetatul de etil (I) și 1-metilderivatul (II) s-au obținut după metoda lui Copeland [12] și Finch [13] prin etanoliza nitrililor corespunzători în alcool etilic saturat cu acid clorhidric gazos, la reflux.

5(6)-Clor-și 5(6)-metil-2-benzimidazolacetații de etil (III, IV) s-au sintetizat după metoda lui Gamellin [14] modificată, prin condensarea *o*-fenilendiaminelor cu clorhidratul de carbetoxietilacetimidat obținut după Pinner [15].

Ing. SIMION MATEI, chim. JANA RUSSU, chim. PETRONELA COLȚEA, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Cluj-Napoca.
Fiz. RODICA GRECU, Institutul de chimie, Cluj-Napoca.

5(6)-Clor-2-benzimidazolacetatul de etil (III)

7,1 g (0,05 moli) 4-clor-1,2-fenilendiamina şi 10 g (0,051 moli) clorhidrat de carbetoxietilacetimidat [15], în 25 ml etanol absolut, se refluxează 3 ore. După răcire şi filtrarea clorurii de amoniu formate, filtratul se toarnă sub agitare în 250 ml apă, cînd precipită esterul. Se filtrează şi se usucă. Rezultă 8,1 g (randament 68%), p.t. = 133—4°C (apă); $C_{11}H_{11}ClN_2O_2$ (239); N, % (calc. 11,75; găsit 12,14); IR (cloroform), cm^{-1}: 3414 (NH), 2982 (CH), 1712 (C = O), 1528, 1444 (C = N/C = C ciclu).

5(6)-Metil-2-benzimidazolacetatul de etil (IV)

Se obţine la fel din 6,1 g 4-metil-1,2-fenilendiamină. Rezultă 7,7 g (randament 70%); p.t. = 149—150°C (benzen); $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (212); N, % (calc. 12,8; găsit 12,45); IR (cloroform), cm^{-1}: 3426 (NH), 2982 (CH), 1724 (C = O), 1530, 1446 (C = N/C = C ciclu).

Iodura de 1,3-dimetil-2-benzimidazolacetat de etil (V)

2,2 g (0,01 moli) de 1-metil-2-benzimidazolacetat de etil (II) se solvă în 10 ml iodură de metil şi se refluxează pe o baie de apă 30 min, cînd începe să cristalizeze iodura. Se răceşte şi se filtrează. Rezultă 3,4 g (cant.); p.t. = 167°C (izopropanol); $C_{13}H_{17}IN_2O_2$ (360); N, % (calc. 7,77; găsit 7,72); IR (KBr), cm^{-1}: 2960 (CH7, 1731 (C = O), 1545, 1493 (C = N/C = C ciclu).

Condensarea esterilor (I—IV) cu benzaldehide. Metoda generală

0,01 moli ester, 0,11 moli benzaldehidă şi 0,3 ml piperidină în 15 ml etanol absolut se refluxează 2—4 ore. Se lasă pînă a doua zi în frigider, şi produsul cristalin se filtrează. Se recristalizează din solventul adecvat. Pentru esterii (II) şi (IV) se refluxează 10 ore şi apoi se concentrează sub vid la sec. Reziduul se reia în 5 ml benzen şi se triturează cu eter de petrol. Randamentele sînt date în tabelul 1.

Iodura de α-2'-(1',3'-dimetilbenzimidazol)-cnamat de etil (X)

Metoda A

3,6 g (0,01 moli) iodură de 1,3-dimetil-2-benzimidazol—acetat de etil (V), 1 g (0,01 moli) benzaldehidă şi 0,3 ml piperidină, în 20 ml etanol absolut, se refluxează 6 ore. Se ţine apoi amestecul de reacţie la temperatura camerei pînă a doua zi, cînd cristalizează 1 g iodură de 1,3-dimetil-2-(stiril)-benzimidazol (XV), p.t. = 278—280°C (etanol) şi nu dă depresie în amestec cu o probă autentică; $C_{17}H_{17}IN_2$ (386); N, % (calc. 7,3 găsit 7,3); I, % (calc. 33,6; găsit 33,8). Filtratul se concentrează la jumătate de volum şi se ţine în frigider 48 de ore. Rezultă 2,3 g (61%) X, p.t. = 184—184°C (descomp.) (izopropanol).

Metoda B

3,1 g (0,01 moli) α-2'-(1'-metilbenzimidazol)-cinamat de etil (VII) se solvă în 15 ml iodură de metil şi se refluxează 30 min, cînd apar cristale galbene. Se filtrează şi se spală cu benzen. Rezultă 4,5 g (cantitativ) produs X, p.t. = 184—185°C (desc.) şi nu dă depresie în amestec cu cel obţinut prin metoda A.

Iodura de 1,3-dimetil-2-(stiril)-benzimidazol (XV)

2,9 g (0,01 moli) iodură de 1,2,3-trimetilbenzimidazol [16], 1,2 g benzaldehidă şi 0,5 ml piperidină

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE COMPUŞILOR VI—XIV

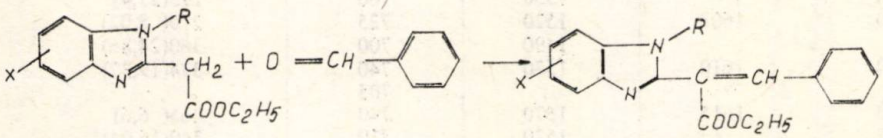
Compus	Randament, %	Formula mol. / Masa mol.	p.t., °C (solvent)*	N, % Calc. / Găsit
VI	79,6	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ 294,31	223—4 (desc.) (Et—OH)	9,92 10,25
VII	55,5	$C_{19}H_{18}N_2O_2$ 306,35	106—7 (B-E.P.)	9,15 9,24
VIII	85,0	$C_{18}H_{15}ClN_2O_2$ 326,27	227—8 (desc.) (Et—OH)	8,57 8,58
IX	51,0	$C_{19}H_{18}N_2O_2$ 306,35	196—8 (desc.) (B—EP.)	9,15 9,53
X	61,0	$C_{20}H_{21}IN_2O_2$ 449,0	185—6 (desc) (i.-Pr OH)	6,34 6,30
XI	87,5	$C_{16}H_{10}N_2O_2$ 262,26	244—5 (Et.—OH)	10,68 10,83
XII	86,0	$C_{17}H_{12}N_2O_2$ 276,28	221—2 (Et-OH)	10,14 10,23
XIII	71,0	$C_{16}H_{11}N_3O$ 261,3	324—5 (Et-OH)	16,80 16,73
XIV	66,1	$C_{17}H_{13}N_3O$ 275,3	275—8 (subl.) (DMF-A)	15,26 15,02

* Et—OH = etanol, B = benzen, EP = eter de petrol, *i*-PrOH = izopropanol, DMF = dimetilformamidă, A = acetonă.

se refluxează 4 ore în 25 ml etanol absolut, cînd începe să cristalizeze XV. După răcire, se filtrează şi rezultă 2,4 g (randament = 61,5%), p.t. = 278—280°C (etanol); N, % (calc. 7,3; găsit 7,4); IR (KBr), cm^{-1}: 3040 (CH), 1640 (C=C) 1530, 1490 (C=C/C=N ciclu); UV (metanol) λ_{max}, nm (ε), 265($11{,}0 \times 10^3$); 330 ($31{,}4 \times 10^3$).

Rezultate şi discuţii

Prin condensarea 2-benzimidazolacetaţilor de etil (I—IV) cu benzaldehidă se formează α-2'-(benzimidazol)-cinamaţii de etil (sau α-carboxi-2-(stiril)-benzimidazoli) (VI—IX) conform schemei de reacţie 1.



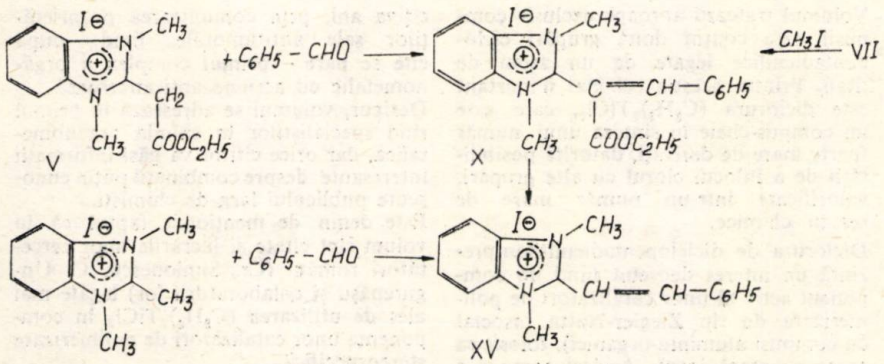
I) X = H, R = H
II) X = H, R = CH_3
III) X = Cl, R = H
IV) X = CH_3, R = H

VI) X = H, R = H
VII) X = H, R = CH_3
VIII) X = Cl, R = H
IX) X = CH_3, R = H

Schema 1

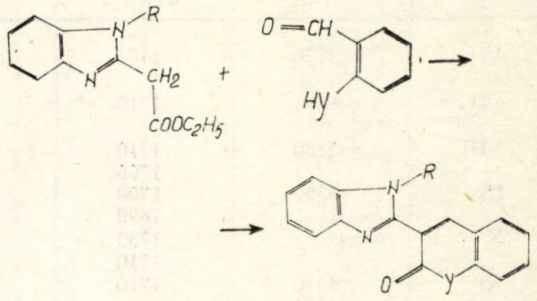
Din rezultatele experimentale (tabelul 1), se observă că randamentele sînt influenţate atît de natura, cît şi de poziţia substituenţilor din nucleul benzimidazolic. Prin condensarea cu benzaldehidă pentru substituenţii din poziţia 5(6) randamentele scad în ordinea Cl > H > CH_3, datorită efectelor inductive opuse ale substituenţilor Cl şi CH_3 (—I, +I). Introducerea grupei CH_3 în poziţia (1), duce, de asemenea, la o scădere apreciabilă a randamentului, efect observat şi în cazul 2-benzimidazolacetonitrilului [4], printr-o dezactivare a grupei metilen. Din cele arătate se presupune că etapa lentă a reacţiei este formarea carbanionului.

La condensarea esterului (V) alături de produsul normal de condensare, iodura de α-2'-(1',3'-dimetilbenzimidazol)-cinamat de etil (X), s-a izolat şi iodura de 1,3-dimetil-2-(stiril)-benzimidazol (XV), formată printr-o decarboxilare a esterului în prezenţa piperidinei, structura fiind dovedită şi prin sinteza directă din iodura de 1,2,3-trimetilbenzimidazol preparată după Philips [16] şi benzaldehidă. Esterul (X) s-a obţinut, de asemenea, prin cuaternizarea α-2'-(1'-metilbenzimidazol)-cinamatului de etil (VII), (schema 2).



Schema 2

Cu *o*-hidroxibenzaldehidă se formează 3-(2'-benzimidazol)-cumarine (XI, XII) iar cu *o*-aminobenzaldehidă 3-(2'-benzimidazol)-2-chinolone (XIII, XIV) conform schemei 3.



I) R = H
II) R = CH_3
Y = O
Y = NH
XI) Y = O, R = H
XII) Y = O, R = CH_3
XIII) Y = NH, R = H
XIV) Y = NH, R = CH_3

Schema 3

Din tabelul 1 se observă că randamentele sînt influenţate şi de natura substituenţilor din benzaldehidă, respectiv de tipul produselor de reacţie, şi scad în ordinea *o*-OH > H > *o*-NH_2. Prin introducerea grupei metil în poziţie (1) în nucleul benzimidazolic, ordinea se schimbă: *o*-OH > *o*-NH_2 > H.

Asupra produselor de reacţie (VI—XIV) s-au efectuat spectre în IR şi electronice (tabelul 2).

Spectrele în IR în pastilă de KBr indică benzi caracteristice [17] 2'-benzimidazolcinamaţilor de etil. Astfel, vibraţia noii legături C=C formate apare în jur de 1620 cm^{-1}, grupa C=O esterică la 1710 cm^{-1}, de obicei scindată, iar NH-ul imidazolic între 3300 şi 3350 cm^{-1}, fiind posibile şi legături de hidrogen intramoleculare, fenomen care apare la derivatul cumarinic (XI), unde există două benzi atribuite la 3 310 cm^{-1} neasociat şi 3 290 cm^{-1} NH asociat. De asemenea, s-a putut atribui structura derivaţilor 2-chinolonici (XIII, XIV), ştiut fiind faptul că pot exista în două forme tautomere lactamică şi lactimică [18]. Astfel, benzile de la 1660 cm^{-1} pentru (XIII) şi 1665 cm^{-1}, pentru (XIV), au fost atribuite vibraţiei grupei C=O, iar cele de la 3115, 3110 cm^{-1} pentru NH chinolonic, asemănător cu 2-chinolonele [19], ceea ce face posibilă presupunerea că în stare solidă derivaţii (XIII), (XIV) există în formă lactamică.

Deoarece nucleul benzimidazolic este o grupare far-

Tabelul 2

PRINCIPALELE BENZI CARACTERISTICE ÎN INFRAROȘU ȘI ULTRA-VIOLET PENTRU COMPUȘII VI—XIV

Compus	IR (KBr), cm^{-1}					UV (Metanol) λ_{max}. (ε. 10^{-3}), nm
	νN—H	νC=O	νC=C	νC=N/C=C	ν=C—H	
VI	3370	1705	1620	1540 1480	765 700	274(17,3)
VII	—	1710	1620	1560 1460	750 700	276(20,2)
VIII	3350	1710 1700	1625	1580 1490	765 700	280(17,4)
IX	3350	1700 1690	1618	1525 1440	770 690	280(15,1)
X	—	1730 1710	1620	1580 1530	785 760	272(22,9) 295(23,4)
XI	3310 3290	1710	1608	1520 1490	725 700	270(8,02) 360(24,86)
XII	—	1720	1610	1570	740 705	334(19,37)
XIII	3300 3115	1660 1649	1615	1570 1520	740 710	265(6,6) 340(16,04)* 370(23,2)
XIV	3110	1665	1612	1570 1510	755 740	300(11,37) 344(11,89)

* Inflexiune.

macoforă, iar cinamații de etil asemănători au proprietăți bactereostatice [20], este de așteptat ca derivații (VI—IX) să prezinte proprietăți farmacologice similare.

Bibliografie

1. KNOEVENAGEL, E., J. prakt. chem. **97**, 1918, p. 288.
2. * * * „The chemistry of the carbonyl group" ,Ed. S. Patai ,Interscience publishers, **1966**, p. 592—595.
3. FUJITA, A., AROTOMO, J, MINAMI, SH. și TAKAMATSU, H., Yakugaku Zasshi, **86**, 1966, p. 427; C.A. 65, 1966, 3870 c.
4. SAWLEWICZ, J., MILCZARSKA, B., și MANOWSKA, W., Pol. J. Pharmacol. Pharm. **27**, 1975, p. 187.
5. HAMMOD, M., și ERNARAN, A., J. Naturforsch. B. Anorg. Chem., Org. Chem. **32** B nr. 3, 1977, p. 304; C.A. **87**, 1977, 23.157 s.
6. FUJIMOTO, K., SCHIMIZU, M., TAKASE, Y., NAKANISHI, J. și NAKAMURA, SH., Nippon Kagaku Ryohogakukai Zasshi, **15**, 1967 p. 527; CA **68**, 1968, 47.321 z.
7. HAUESERMANN, H. și VOLTZ, J., Brevet R.F.G., 1098125, 1959; CA **56**, 1962, 10158 h.
8. YAMADA, E., SATO, M., LUGEHARA, M. și OHTAKE, K. Brevet japonez **73**, 29 517, 1973; CA **80**, 1973, 146971 r.
9. OHKAWA, M., Brevet R.F.G., 2364478, 1974; CA **82**, 1974, 3260
10. * * * Brevet japonez 75 39 743, 12 1975; CA **83**, 1975, 116963 j.
11. BESTHORN, E. și GEIBELBRECHT, B. Ber. 53, 1920, p. 1026.
12. COPELAND, R.A.B. și DAY A.R., J. Amer, Chem. Soc. 65, 1943, p. 1074.
13. FINCH, N, și GEMENDU, G.W., J. Org. Chem. **35**, 1970, p. 3114.
14. GAMELLIN, C.R., RIDELY, H.F. și SPICKET, R.G.W., J. Hetero. Chem. **3**, 1966, p. 278.
15. PINNER, A., Ber. **28**, 1895, p. 478.
16. FISCHER, A., Ber. **25**, 1892, p. 2838
17. AVRAM, M. și MATEESCU, G.D., Spectroscopie în infraroșu. Aplicații în chimia organică; Ed. tehnică, București, 1966, p. 482—507,
18. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică. II, ed. VII-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 705.
19. MIREK, J. și SYAJELA, A., Bull. Acad. Pol. Sci., **27**, nr. 7—8, 1979, p. 549,
20. FUJITA, A.K., Yakagaku, Zasshi, **85**, nr. 7, 1965, p. 565; CA **63** 1965, 9909 h.

Intrat în redacție: 8.XII.1980

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Titan-Organische Verbindungen, Teil 2: Einkernige Verbindungen 2. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Derivați titan-organici. Fascicula 2: Compuși mononucleari 2,** Springer Verlag, Berlin, 1980.

Al doilea volum din seria dedicată compușilor titan-organici, în cadrul tratatului Gmelin, continuă prezentarea compușilor mononucleari, sintetizînd literatura publicată pînă la sfîrșitul anului 1977. Tratarea compușilor mononucleari va fi încheiată în fascicula 3 din aceeași serie. Autorul volumului este dr. U. Thewalt de la Universitatea Ulm (R.F.G.).

Volumul tratează aproape exclusiv compușii care conțin două grupări ciclopentadienilice legate de un atom de titan. Printre aceștia cel mai important este diclorura $(C_5H_5)_2TiCl_2$, care este un compus-cheie în sinteza unui număr foarte mare de derivați, datorită posibilității de a înlocui clorul cu alte grupări, valorificate într-un număr mare de reacții chimice.

Diclorura de diciclopentadieniltitan prezintă un interes deosebit fiind un component activ al unor catalizatori de polimerizare de tip Ziegler-Natta (asociat cu compuși aluminiu-organici), folosit ca atare pe scară largă. Același compus a stîrnit un deosebit interes, în urmă cu cîțiva ani, prin comunicarea proprietăților sale antitumorale, fiind — după cîte se pare — primul complex π organometalic cu acțiune anticanceroasă.

Desigur, volumul se adresează în primul rînd specialiștilor în chimia organometalică, dar orice cititor va găsi informații interesante despre combinații puțin cunoscute publicului larg de chimiști.

Este demn de menționat faptul că în volum sînt citate și lucrările unor cercetători români (Cr. Simionescu, C. Ungurenașu și colaboratorii lor) legate mai ales de utilizarea $(C_5H_5)_2TiCl_2$ în componența unor catalizatori de polimerizare stereospecifică.

I. HAIDUC

ŞTEFAN CURCĂNEANU
MARIAN PĂTRAŞCU
EMIL GEORGESCU
PETRU FILIP
NORICA DINCĂ
GAVRIL NIAC

Evaluarea energiilor de activare ale procesului global de transfer la demonomerizarea policlorurii de vinil-suspensie *

C.Z. 66.095.27

Utilizînd un program de calculator au fost evaluate energiile de activare ale procesului global de transfer la demonomerizarea PVC-S prin stripare cu abur într-o instalaţie de laborator. Se discută despre influenţa recepturii de polimerizare a CV în suspensie şi a condiţiilor de lucru la demonomerizare asupra energiilor de activare ale procesului global de transfer.

The activation energies of overall transfer process at VCM removal from S-PVC by steam stripping in a laboratory installation. are evaluated using a computer programme. The influence of the VC suspension polymerization recipe and of the removal working conditions on the activation energies of the overall transfer process is discussed.

С помощью вычислительной программы оценивались энергии активации общего процесса передачи при демономеризации ПВХ-С стрипингом водяным паром в лабораторной установке. Облуждается влияние рецептуры полимеризации ВХ в суспензии и рабочих условий демономеризации на энергии активации общего процесса передачи.

În ultimii ani, studiul fenomenelor de transport în polimeri s-a intensificat foarte mult. Bazele teoretice ale cineticii de difuziune a moleculelor mici în polimeri pot fi atribuite, între alţii, lui Crank [1], Alfrey şi colaboratorii [2], Hopfenberg şi Frisch [3], Vrentas şi colaboratorii [4].

Dacă în urmă cu 25—30 de ani difuziunea clorurii de vinil (CV) în policlorură de vinil (PVC) era puţin cercetată şi numai din pură curiozitate ştiinţifică [5, 6], după anul 1974 au fost publicate foarte multe studii asupra difuziunii [7—12], solubilităţii [13—15] şi echilibrului [16—18] CV în PVC. Iniţial, aceste studii au avut drept scop crearea unei baze teoretice [7] pentru elaborarea unor metode eficiente de reducere a conţinutului de clorură de vinil-monomer rezidual (CVM) în PVC [19], necesitate care s-a impus ca urmare a descoperirii caracterului toxic al acestui monomer [20].

Ulterior, s-a constatat că astfel de studii pot furniza informaţii preţioase privind structura şi morfologia PVC [21, 23, 24]. Pentru a explica fenomenele de transport în polimeri, au fost elaborate două modele, şi anume modelul difuziunii Fick şi modelul relaxării ne-fick-iene. Aceste modele sînt valabile şi pentru difuziunea CV în PVC [21], fiecare în anumite condiţii. S-a constatat, însă, că, uneori, chiar în condiţiile difuziunii fick, modelul respectiv nu se poate aplica: este cazul unor pulberi de PVC provenit, mai ales, prin polimerizarea CV în suspensie. Această comportare a fost atribuită prezenţei particulelor sticloase, lipsite de porozitate [9, 11, 21].

Din punct de vedere practic, viteza de difuziune a CVM la demonomerizarea PVC depinde, pe de o parte, de morfologia polimerului, iar pe de alta de condiţiile de lucru [22].

Berens [7] a determinat constantele de difuziune a CVM în PVC pulbere la 30 şi 90°C, găsind valorile de $2 \cdot 10^{-12}$, respectiv $2 \cdot 10^{-10}$ cm²/s, energia de activare fiind evaluată la 17 kcal/mol.

Brown şi Lowry [11] au făcut aceleaşi determinări la 5 temperaturi, 24, 90, 120, 150 şi 170°C pentru fracţiuni de masă ale CVM cuprinse între $0{,}2 \times 10^{-3}$ şi $0{,}8 \times 10^{-3}$. Peste 90°C se aplică legea lui Henry. Constantele de difuziune cresc cu temperatura de la aproximativ 2×10^{-13} cm²/s la 3×10^{-7} cm²/s. Căldura de desorbţie este de 3,5 kcal/mol, iar energia de activare a difuziunii între 90 şi 170°C este de 27 kcal/mol.

Scamehorn şi Yang [15] au studiat solubilitatea CV — vapori într-o suspensie de PVC (M_n = =46 200, grad de cristalinitate 5%) între 55 şi 65°C. Ei au constatat că entalpia de sorbţie variază cu temperatura şi nu depinde de concentraţia CV.

* Lucrare prezentată la cea de-a VII-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de cercetări, Rîmnicu-Vîlcea, octombrie 1981

Dr. ing. ŞTEFAN CURCĂNEANU, chim. MARIAN PĂTRAŞCU şi chim. NORICA DINCĂ, Centrul de cercetări — Rîmnicu-Vîlcea.
Dr. ing. EMIL GEORGESCU şi dr. ing. PETRU FILIP, Centrul de chimie organică — Bucureşti.
Prof. dr. GAVRIL NIAC, Institutul politehnic — Cluj-Napoca.

În domeniul de temperatură investigat, entalpia de sorbție este cuprinsă între −4,253 și −4,343 kcal/mol, în timp ce entropia de sorbție are o valoare aproape constantă, de −12,93 ± 0,14 cal/mol·K. Aceiași autori precizează faptul că tipul și „istoria" probei influențează căldura de sorbție a CV. B e r e n s [25] indicase pentru entalpia de sorbție a CV valoarea de −4,30 kcal/mol și nu sesizase dependența menționată.

Lucrarea se referă la influența pe care o au morfologia PVC—S și modul de lucru (vacuumul, solvenții pentru CV și antispumanții) asupra energiei de activare a procesului global de transfer în timpul demonomerizării prin stripare cu abur a suspensiilor de PVC.

Partea experimentală

Datele experimentale au fost obținute determinînd din 15 în 15 min conținutul de CVM al PVC—S în timpul stripării cu abur a suspensiilor de polimer într-o instalație de laborator [22]. Pentru a se evidenția influența morfologiei asupra energiei de activare a procesului global de transfer la demonomerizare, s-au utilizat două tipuri de PVC—S, unul obținut cu receptura clasică și celălalt cu o rețetă perfecționată, avînd morfologia îmbunătățită atît sub aspectul comportării la demonomerizare, cît și al comportării la prelucrare cu plastifiant. Utilizînd suspensii de PVC obținute cu receptura perfecționată au fost efectuate experiențe de stripare cu abur în prezența și în absența vacuumului, în scopul aprecierii influenței acestuia asupra energiei de activare a procesului global de transfer.

De asemenea, au fost testați în același sens doi solvenți pentru CV și un antispumant siliconic, adăugați în cantitățile optime, stabilite prin mai multe încercări.

În cazul testării antispumantului siliconic s-a lucrat sub vacuum slab, pentru a se evita distrugerea spumei, mărind turația agitatorului din autoclava de stripare de la 500 la 800 rot./min (inclusiv pentru striparea de referință).

Metoda de calcul pentru interpretarea cinetică a datelor experimentale

Datele experimentale obținute au fost prelucrate cu ajutorul unui program de calculator, în vederea stabilirii unor interdependențe între viteza de demonomerizare, exprimată sub forma unui coeficient global de transfer, pe de o parte, și morfologia PVC—S, rezultată utilizînd cele două rețete de polimerizare, și parametrii de lucru (temperatură, vacuum, adaosurile pentru demonomerizare), pe de altă parte. În final au fost evaluate energiile de activare ale procesului global de transfer.

S-a plecat de la ecuația cinetică de ordinul I:

$$-\frac{dC}{dt} = K_T(C_t - C^x) \qquad (1)$$

unde:

K_T este constanta globală de transfer (s^{-1}) la temperatura T, K;

C_t — concentrația CVM la momentul t, p.p.m.;

C^x — concentrația finală a CVM în PVC—S.

Considerînd valoarea C^x neglijabilă în raport cu valoarea C_t și integrînd ecuația (1) se obține:

$$C_t = C_0 e^{-K_T \cdot t} \qquad (2)$$

Întrucît în primele 15 min de demonomerizare are loc practic un proces de degazare, CVM părăsind suspensia sub forma unor bule, după care începe procesul de difuziune reprezentat de ecuația (1), datele experimentale au fost prelucrate în două etape:

a. Utilizînd datele experimentale obținute la timpi mai mari decît 15 min s-a calculat prin metoda celor mai mici pătrate o primă aproximație pentru K_T, și anume:

$$K_T = \frac{\sum \ln\left(\frac{C_{15}}{C_t}\right)_i \cdot t_i}{\sum t_i} \qquad (3)$$

unde:

t_i reprezintă timpi experimentali;

$\left(\frac{C_{15}}{C_t}\right)_i$ — raportul dintre concentrația CVM la 15 min de demonomerizare și concentrația CVM la timpul t_i.

b. Cu ajutorul ecuației (2) s-a calculat o primă aproximație pentru C_0:

$$C_0 = C_{15} \cdot e^{15K_T} \qquad (4)$$

În continuare, ecuația (2) s-a dezvoltat în serie Taylor în jurul aproximației inițiale, obținîndu-se:

$$C_{t_i} - C^0_{t_i} = \left(\frac{\partial C_t}{\partial C_0}\right)^0_i \Delta C_0 + \left(\frac{\partial C_t}{\partial K_T}\right)^0_i \Delta K_T \qquad (5)$$

unde:

$$C^0_{t_i} = C_0 e^{-K_T \cdot t_i}$$

$$\left(\frac{\partial C_t}{\partial C_0}\right)^0_i = e^{-K_T \cdot t_i}$$

$$\left(\frac{\partial C_t}{\partial K_T}\right)^0_i = -t_i C_0 e^{-K_T \cdot t_i},$$

Notînd: $C_{t_i} - C^0_{t_i} = Y_i$,

$$\left(\frac{\partial C_t}{\partial C_0}\right)^0_i = X_{1i},$$

$$\left(\frac{\partial C_t}{\partial K_T}\right)^0_i = X_{2i},$$

ecuația (5) devine:

$$Y_i = X_{1i}\Delta C_0 + X_{2i}\Delta K_T \qquad (6)$$

Cu ajutorul ecuației (6), folosind din nou metoda celor mai mici pătrate, se obține sistemul de ecuații

(7), care permite calculul unor corecţii pentru valorile C_0 şi K_T.

$$\sum Y_i X_{1i} = (\sum X_{1i}^2)\Delta C_0 + (\sum X_{1i} X_{2i})\Delta K_T$$
$$\sum Y_i X_{2i} = (\sum X_{1i} X_{2i})\Delta C_0 + (\sum X_{2i}^2)\Delta K_T \quad (7)$$

Procedura se aplică iterativ pînă cînd valoarea corecţiilor scade sub o limită impusă, şi anume:

$$\left| \frac{\Delta C_0}{C_0^{cor.}} \right| < 10^{-5}$$
$$\left| \frac{\Delta K_T}{K_T^{cor.}} \right| < 10^{-5}$$

unde:

$C_0^{cor.}$ este concentraţia iniţială corectată a CVM;
$K_T^{cor.}$ — constanta globală de transfer corectată.

Valorile K_T^{cor} obţinute pentru diferite temperaturi în aceleaşi condiţii de lucru au fost corelate conform unei ecuaţii de tip Arhenius:

$$K_T = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (8)$$

Din dreptele $\ln K_T^{ocr} = f(1/T)$, trasate folosind iarăşi metoda celor mai mici pătrate, s-au calculat valorile pentru E avînd semnificaţia fizică de energie de activare a procesului global de transfer al CVM prin interfeţele implicate în demonomerizare.

Rezultate şi discuţii

Tabelele 1, 3, 5 şi 7 prezintă datele experimentale care au fost prelucrate pe calculator pe baza metodei de calcul descrisă anterior, iar tabelele 2, 4, 6 şi, respectiv, 8 prezintă rezultatele obţinute în urma acestei interpretări. Figurile 1—4 redau dreptele care indică dependenţa $\ln K_T^{cor}$ de $1/T$, din care s-au calculat valorile corespunzătoare pentru E. Reducerea energiei de activare a procesului global de transfer la demonomerizare de la aproximativ 13 kcal/mol, pentru PVC—S obţinut cu receptura clasică, la aproximativ 11,2 kcal/mol, pentru PVC—S obţinut cu receptura perfecţionată, indică o îmbunătăţire a

Tabelul 1

CONŢINUTUL DE CVM AL PVC — S ÎN TIMPUL DEMONOMERIZĂRII A DOUĂ TIPURI DE SUSPENSII: I — OBŢINUTĂ CU RECEPTURA CLASICĂ, II — OBŢINUTĂ CU RECEPTURA PERFECŢIONATĂ (K = 70, p_{rem} 300 = mm Hg)

Timp de contact, min. / t, °C	Conţinutul de CVM al PVC, p.p.m.							
	0*	15	30	45	60	75	90	105
65 — I	29 732	639	146	56	28	11	8	4
65 — II	7 148	696	210	91	35	17	6	1
70 — I	27 569	515	96	34	25	20	17	10
70 — II	5 735	282	59	21	12	5	—	—
75 — I	27 691	1 424	39	14	8	5	3	—
75 — II	14 424	150	24	11	6	3	—	—
80 — I	28 514	342	35	8	4	2	—	—
80 — II	15 595	87	16	7	2	—	—	—

* Diferenţele între conţinutul de CVM în cadrul aceleiaşi recepturi la t_0 se datoresc condiţiilor obiective de recoltare a probelor (din autoclave industriale), nefiind afectată morfologia polimerului.

Tabelul 2

REZULTATELE PRELUCRĂRII PE CALCULATOR A DATELOR DIN TABELUL 1

t, °C	$K_T^{cor} \cdot 10^3$, s^{-1}		$C_0^{cor.}$ p.p.m.		E_A, kcal/mol	
	I	II	I	II	I	II
65	1,54717	1,24422	2 565	2 124		
70	1,76801	1,65352	2 523	1 246		
75	2,49388	1,91243	3 679	839		
80	3,42386	2,60865	7 452	910		
					12,9080	11,2198

Tabelul 3

CONȚINUTUL DE CVM AL PVC — S ÎN TIMPUL DEMONOMERIZĂRII SUSPENSIEI DE PVC ÎN PREZENȚA ȘI ÎN ABSENȚA VACUUMULUI: A – FĂRĂ VACUUM, B — CU VACUUM — P_{rem} = 300 mm Hg (RECEPTURA PERFECȚIONATĂ, K = 70)

Timp de contact, min / t,°C	Conținutul de CVM al PVC, p.p.m.							
	0*	15	30	45	60	75	90	105
65 — A	16 850	7 078	5 810	4 718	4 464	4 363	4 120	3 800
65 — B	7 148	696	211	91	35	17	6	1
70 — A	7 264	1 817	1 768	1 490	1 449	1 430	1 180	965
70 — B	5 753	282	59	21	12	5	—	—
75 — A	16 707	939	831	774	505	363	273	195
75 — B	14 424	150	24	11	6	3	—	—
80 — A	14 900	733	505	300	165	93	49	18
80 — B	15 595	87	16	7	3	—	—	—

*v. tabelul 1

Tabelul 4

REZULTATELE PRELUCRĂRII PE CALCULATOR A DATELOR DIN TABELUL 3

t °C	$K_T^{cor} \cdot 10^3$, s^{-1}		C_0^{cor}, p.p.m.		E_A, kcal/mol	
	A	B	A	B	A	B
65	0,10255	1,24422	7 762	2 124		
70	0,11458	1,65352	2 014	1 246		
75	0,24944	1,91243	1 175	839		
80	0,54480	2,60865	1 196	910		
					25,7550	11,8198

Tabelul 5

CONȚINUTUL DE CVM AL PVC – S ÎN TIMPUL DEMONOMERIZĂRII SUSPENSIEI DE PVC ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA UNOR ADAOSURI: — FĂRĂ ADAOS, AV — 5% ACETAT DE VINIL, A — 5% ACETONĂ FAȚĂ DE SUSPENSIE (RECEPTURA PERFECȚIONATĂ, (K = 67, P_{rem}=500 mm Hg)

t, °C	Timpul de contact suspensie — abur, min							
	0*	15	30	45	60	75	90	105
65	5 847	1 769	1 041	597	397	239	141	40
65 — AV	3 742	74	20	9	6	—	—	—
65 — A	10 798	185	42	24	19	9	—	—
70	4 881	646	307	124	53	17	10	5
70 — AV	4 296	76	13	6	3	—	—	—
70 — A	10 327	88	21	11	5	—	—	—
75	9 399	305	67	20	3	2	—	—
75 — AV	3 788	61	6	3	2	—	—	—
75 — A	8 999	52	7	6	3	—	—	—
80	4 813	85	9	6	2	—	—	—
80 — AV	5 760	72	7	4	2	—	—	—
80 — A	8 497	46	6	3	1	—	—	—

* tabelul 1

Tabelul 6

REZULTATELE PRELUCRĂRII PE CALCULATOR A DATELOR DIN TABELUL 5

t, °C	$K_T^{cor} \cdot 10^3$, s^{-1}			C_0^{cor}, p.p.m.			E_A · kcal/mol		
	—	AV	A	—	AV	A	—	AV	A
65	0,58275	1,32069	1,42419	2989	242	662			
70	0,87198	1,83303	1,43219	1416	397	318			
75	1,63206	2,47698	1,97518	1311	567	307			
80	1,89473	2,47625	2,08616	468	668	300			
							19,9014	10,4038	6,9486

morfologiei din punctul de vedere al comportării la demonomerizare a PVC—S (tabelul 2 şi fig. 1). Ţinînd seama că PVC—S obţinut cu receptura perfecţionată prezintă îmbunătăţiri calitative sub toate aspectele, faţă de cel obţinut cu receptura clasică [22], la nivel industrial această reducere constituie un avantaj deloc neglijabil.

Vacuumul are un efect profund asupra energiei de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC—S: în condiţiile unei presiuni remanente de 300 mm Hg, aceasta a scăzut de la aproximativ 25,8 kcal/mol la aproximativ 11,2 kcal/mol (tabelul 4 şi fig. 2). În orice proces industrial de demonomerizare a PVC, aplicarea vacuumului măreşte mult viteza de difuziune a CVM şi de aceea este utilizat aproape fără excepţie.

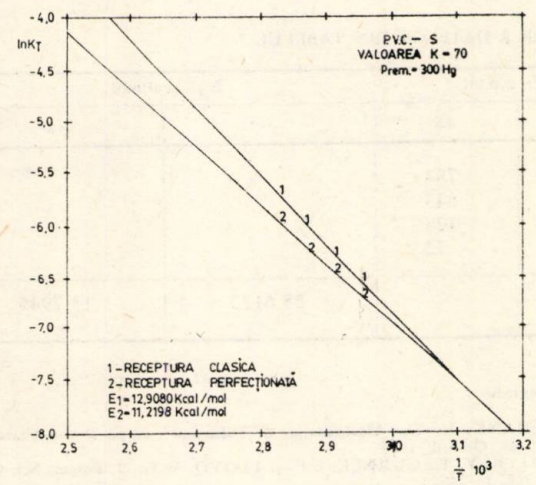


Fig. 1. Efectul recepturii de polimerizare asupra energiei de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC-S. sub vacuum.

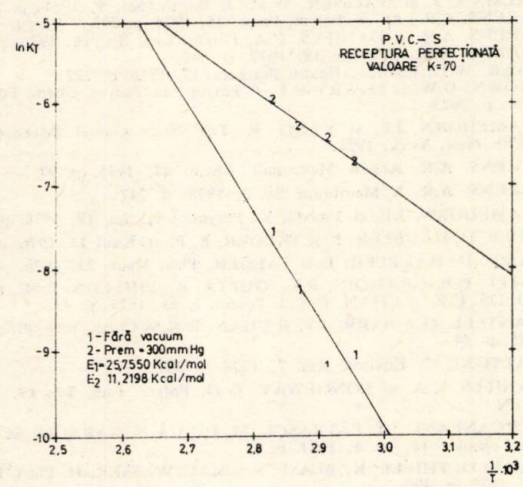


Fig. 2. Efectul vacuumului asupra energiei de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC—S.

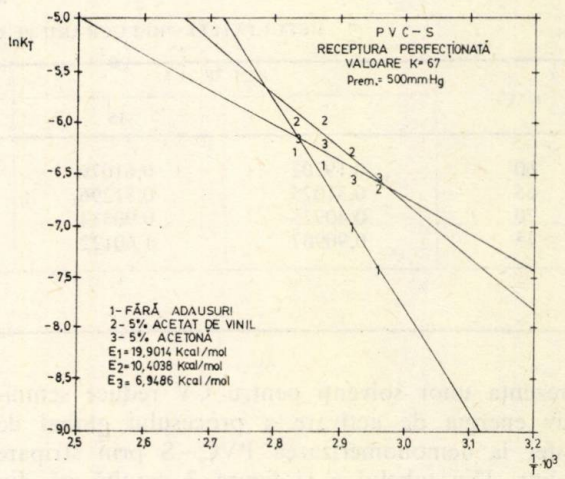


Fig. 3. Efectul adaosurilor asupra energiilor de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC — S. sub vacuum

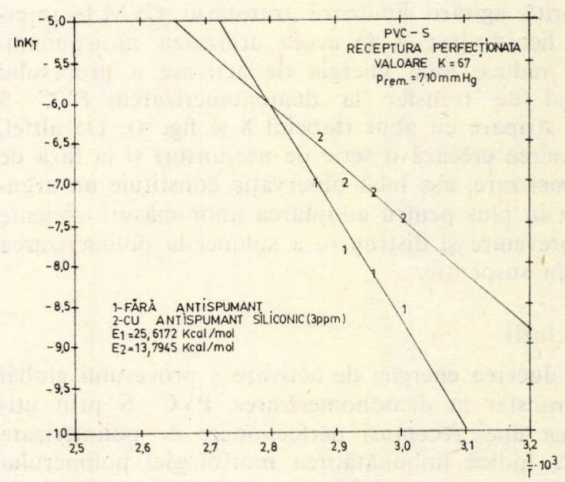


Fig. 4. Efectul antispumantului Wacker-Silicone SRE asupra energiei de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC — S sub vacuum slab

Tabelul 7

CONȚINUTUL DE CVM AL PVC – S ÎN TIMPUL DEMONOMERIZĂRII SUSPENSIEI DE PVC ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA ANTISPUMANTULUI WACKER SILICONE SRE: — FĂRĂ ANTISPUMANT, AS — CU ANTISPUMANT 3 p.p.m. FAȚĂ DE SUSPENSIE (RECEPTURA PERFECȚIONATĂ, $K = 67$, $p_{rem} = 710$ mm Hg)

t, °C	Timpul de contact suspensie — abur, min				
	0*	15	30	45	60
60	6606	1652	1280	1103	997
60 — AS	5946	468	210	189	94
65	7459	1241	959	775	498
65 — AS	6570	311	142	76	38
70	6117	931	641	523	246
70 — AS	5700	146	59	30	18
75	5176	251	123	40	13
75—AS	6464	17	4	1	—

* tabelul 1.

poate constitui o măsură a eficienței aplicării acestui proces în condiții date (vacuum, adaosuri pentru demonomerizare).

Există prin urmare tendința de a se atinge niveluri cît mai reduse de CVM și PVC—S într-un timp cît mai scurt și cu energii de activare a procesului global de transfer la demonomerizare cît mai mici. Pentru instalațiile de demonomerizare în proces continuu, mult mai eficiente decît cele în proces discontinuu, reducerea timpului de staționare a suspensiei în coloană este foarte importantă, deoarece, pe de o parte, demonomerizarea se poate realiza la temperaturi mai înalte fără riscul degradării polimerului și cu viteze de difuziune mari, care duc la conținuturi foarte reduse de CVM în polimerul final, iar pe de altă parte productivitatea instalației crește. Întrucît demonomerizarea constituie o fază în plus în procesul de fabricare a PVC—S, orice măsură care contribuie la atenuarea impactului acestei faze asupra procesului menționat, sub aspect tehnologic și economic, este binevenită.

Tabelul 8

REZULTATELE PRELUCRĂRII PE CALCULATOR A DATELOR DIN TABELUL 7

t, °C	$K_T^{cor.} \cdot 10^3$, s^{-1}		C_0^{cor}, p.p.m.		E_A, kcal/mol	
	—	*AS*	—	*AS*	—	*AS*
60	0,19702	0,61079	1 921	784		
65	0,31025	0,81296	1 670	643		
70	0,40925	0,90884	1 357	328		
75	0,90907	1,60122	575	72		
					25,6172	13,7945

Prezența unor solvenți pentru CV reduce semnificativ energia de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC—S prin stripare cu abur. Din tabelul 6 și figura 3 rezultă că din acest punct de vedere acetona este mai eficientă decît acetatul de vinil.

Spuma care ia naștere în timpul demonomerizării datorită agitării limitează transferul CVM la interfața lichid—gaz și de aceea utilizarea antispumanților reduce mult energia de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC—S prin stripare cu abur (tabelul 8 și fig. 4). De altfel, spumarea creează o serie de neajunsuri și la faza de polimerizare, așa încît observația constituie un argument în plus pentru adoptarea unor măsuri eficiente de prevenire și distrugere a spumei la polimerizarea CV în suspensie.

Concluzii

Reducerea energiei de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC—S prin utilizarea unei recepturi perfecționate de polimerizare a CV indică îmbunătățirea morfologiei polimerului prin mărirea porozității, respectiv a suprafeței de transfer la interfața solid—lichid.

De asemenea, energia de activare a procesului global de transfer la demonomerizarea PVC—S

Bibliografie

1. CRANK, J. "The Mathematics of Diffusion" ediția a II-a Clarendon Press, Oxford, 1975
2. ALFREY, T., GURNEE, E.F. și LLOYD, W.G., J. Polym. Sci. C **12**, 1966, p. 249.
3. HOPFENBERG, H.B. și FRISCH, H.L. J. Polym. Sci B **7**, 1969, p. 403
4. VRENTAS, J.S., JARZEBSKI, C.M. și DUDA, J.L., AlChE-J. **21**, 1975, p. 894
5. BENOUGH, W.J. și NORRISH, R.G.W., Proc. R. Soc. (London) A 220, 1950, p. 301
6. ARLMAN, J. și WAGNER, W.M. J. Polym. Sci, **9**, 1951, p. 581
7. BERENS, A.R., A.C.S. Polym. Prepr, **15**, 1974, p. 203
8. BERENS, A.R. și DANIELS, C.A, Polym. Eng. Sci, **16**, 1976, p. 465
9. BERENS, A.R., Polymer **18**, 1977, p. 697
10. PIVER, W.T., Environ. Health Perspect, **17**, 1976, p. 227
11. BROWN, D.W. și LOWRY R.E. J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed. **15**, 1977, p. 2623
12. SCAMEHORN, J.E. și YANG, K. The 70-th Annual Meeting of AlChE New, York, 1977.
13. BERENS, A.R. Angew Makromol. Chem. **47**, 1975, p. 97
14. BERENS, A.R. J. Membrane Sci **3**, 1978, p. 247
15. SCAMEHORN, J.F. și YANG, K. Polym. Eng. Sci, **18**, 1978, p. 841
16. WULF, D, HÄUBLER, L. și TAEGER, E, Plast. Kaut **23**, 1976, p. 646
17. WULF, D, HÄUBLER, L și TAEGER, Plast Kaut. **23**, 1976, p. 728
18. PATEL, C.B, GRANDIN, R.E., GUPTA, R., PHILLIPS, E.M., REYNOLDS, C.E. și CHAN, R.K.S. Polym. J, **11**, 1979, p. 43.
19. MANTELL, G.J. BARR, J.T, și CHAN, R.K.S, Chem. Eng. Prog, **71**, 1975, p. 54
20. MALTONI, C. Environ Res. **7**, 1974, p. 387
21. DANIELS, C.A, și LONGEWAY, G.D, Polym. Eng. Sci, **19**, 1979, p. 181
22. CURCĂNEANU, ST, PĂTRAȘCU ,M, DINCĂ N, CARACULACU A, Mat. plastice **18**, nr. 1, 1981, p. 31
23. WULF, D, THIELE, K., BLASE, S și KALTWASSER, H. Plast. Kaut. **26**, 1979, p. 490
24. BERENS, A.R. The 3-rd International Symposium on PVC, Cleveland S.U.A. 1980.
25. BERENS, A.R. J. Macromol. Sci., B. **14**, 1977, p. 483

Intrat în redacție: 11. VI. 1981.

LIANA MARTA
MARIN VANCEA

Proprietăţi electrice ale unor niobaţi de bariu şi stronţiu

C.Z. 661.888.2

Au fost determinate unele proprietăţi electrice ale niobaţilor de bariu, stronţiu, şi a unui niobat mixt de bariu — stronţiu obţinuţi prin diferite metode, şi anume: conductivitatea electrică, permitivitatea dielectrică şi tangenta unghiului de pierderi dielectrice. Nu s-a observat nici o tranziţie de fază în intervalul de temperatură studiat. Cea mai mare constantă dielectrică s-a găsit pentru niobatul mixt de bariu — stronţiu.

Some electrical properties of the barium and strontium niobates and of a combined barium-strontium niobate obtained by different methods were investigated such as: electrical conductivity, dielectric constant and the dielectric loss angle tangent. No phase transition was observed in the temperature range studied. The highest dielectric constant was found for the combined barium-strontium niobate.

Были определены некоторые электрические свойства ниобатов бария, стронция и смешанного ниобата бария — стронция, полученных разными методами, а именно: электропроводимость, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических портерь. Не наблюдалось фазового перехода в изученном температурном интервале. Наибольшая диэлектрическая постоянная найдена у смешанного ниобата бария — стронция.

Se cunosc un mare număr de compuşi oxidici ai niobiului — niobaţi — care posedă proprietăţi electrice importante, unii fiind feroelectrici, antiferoelectrici, piezoelectrici etc.

Niobaţii în general au fost obţinuţi pînă acum aproape exclusiv prin tehnica ceramică obişnuită, adică prin reacţii în fază solidă între pentaoxidul de niobiu şi oxizii sau carbonaţii metalelor corespunzătoare [1—5]. Acest procedeu are unele dezavantaje, necesitînd temperaturi ridicate, timp lung de reacţie şi nu totdeauna duce la formarea compuşilor cu structura şi stoechiometria dorită.

Într-o serie de lucrări anterioare [6—8] s-au prezentat metode noi, „netradiţionale" pentru obţinerea unor niobaţi, şi anume: descompunerea termică a unor combinaţii complexe şi descompunerea termică a unor produse de coprecipitare. Aceste metode au avantaje certe faţă de procedeele clasice: niobaţii se obţin la temperaturi inferioare, cu viteză mai mare, avînd compoziţie şi structură bine determinată. S-au preparat astfel niobatul de bariu, $BaNb_2O_6$, niobatul de stronţiu, $SrNb_2O_6$ şi un niobat mixt de bariu — stronţiu, $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$.

Pentru comparaţie, compuşii au fost preparaţi şi prin reacţie în fază solidă, utilizînd două metode pentru pregătirea amestecului de reacţie:

— amestecarea mecanică a pentaoxidului de niobiu cu carbonaţii corespunzători;

— coprecipitarea carbonatului în suspensia apoasă a pentaoxidului de niobiu [9].

Niobaţii obţinuţi prin diferitele metode menţionate, au fost caracterizaţi prin difracţie de raze X pe pulberi şi spectroscopie în infraroşu.

În cele ce urmează, au fost studiate unele proprietăţi electrice ale acestor niobaţi. S-a urmărit variaţia conductivităţii electrice a niobaţilor cu temperatura, asupra căreia există foarte puţine date în literatură [10, 11], precum şi permitivitatea şi unghiul de pierderi dielectrice, în funcţie de temperatură sau de frecvenţa cîmpului electric aplicat.

Partea experimentală

Prepararea probelor

Pentru determinarea rezistenţei electrice, au fost confecţionate pastile elipsoidale, prin două metode:

— s-a presat pulberea într-o matriţă de formă elipsoidală cu diametrul de 2—3 mm, cu contacte implantate din sîrmă de platină, utilizînd ca liant parafina. Pastilele astfel obţinute au fost sinterizate la o temperatură egală cu 3/4 din temperatura de topire, timp de trei ore, în cuptor cu bare de silită pentru probele sinterizate la temperaturi pînă la 1200°C, şi cuptor de inducţie pentru probele sinterizate la 1300—1400°C. Deoarece probele pre-

Ing. LIANA MARTA şi ing. MARIN VANCEA, Institutul politehnic — Cluj-Napoca.

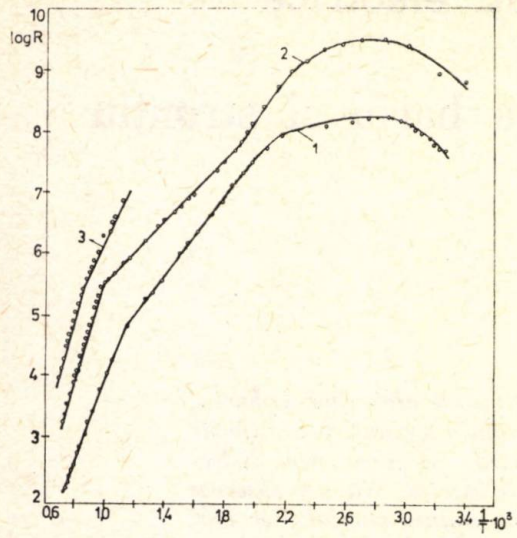


Fig. 1. Variația rezistivității niobaților cu temperatura: *1*—$BaNb_2O_6$; *2*—$SrNb_2O_6$; *3*—$Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$.

parate astfel în unele cazuri au fost fragile, s-a trecut la prepararea și prin altă metodă;

— s-a topit în fascicul laser fiecare probă pastilată pentru a se obține cantități mici de topitură, care s-au trecut cu o ansă de platină pe electrozi din fir de platină, unde prin concentrarea în continuare a fasciculului laser s-a obținut proba finală topită, care răcită brusc a avut forma unei picături aproximativ elipsoidale cu diametrul maxim de 1,5—2,5 mm. A urmat apoi un tratament termic de 3 ore la 1 200°C pentru toate probele, necesar pentru stabilizarea rețelei cristaline a probelor răcite brusc. Pastilele astfel obținute au avut o rezistență mult mai mare (mecanică), decît cele obținute prin metoda precedentă.

Pentru determinarea permitivității dielectrice și a tangentei unghiului de pierderi, au fost confecționate pastile de dimensiuni determinate.

În cazul metaniobaților de Ba și Sr obținuți prin procedeul coprecipitării, pulberea de material coprecipitat a fost calcinată preliminar la 500°C timp de 10 min. Materialul obținut a fost compactat într-o matriță metalică la presiunea de 800 daN/cm². Probele presate au fost apoi sinterizate în cuptor electric timp de o oră la următoarele temperaturi:

$BaNb_2O_6$ — 1410—1430°C
$SrNb_2O_6$ — 1390—1400°C
$Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$ — 1450°C

Dimensiunile pastilelor sinterizate au fost:

$d = 1,8—2,6$ mm și $\varnothing = 7,2—7,9$ mm.

Pastilele au fost apoi argintate cu pastă de argint, pentru realizarea contactului electric.

Dispozitive experimentale

Măsurarea rezistențelor s-a realizat într-un montaj în punte.

Încălzirea s-a făcut într-un cuptor cu rezistență de kantal pe suport de pirolan, alimentat de la rețea prin intermediul unui autotransformator. Contactul electric al probelor s-a făcut cu sîrmă de platină. Măsurarea temperaturii s-a realizat cu un termocuplu Pt—PtRh, măsurînd tensiunea electromotoare cu un Voltmetru Digital RFT 4027. Rezistența probelor s-a măsurat cu ajutorul unei punți RLC Bridge PM 498. Intervalul de temperatură în care s-au făcut măsurătorile a fost în funcție de rezistența lor maximă, de la 200—400°C pînă la 1100°C. Viteza de încălzire a variat de asemenea după natura probei de la 0,5 la 2°C/min. Determinările s-au făcut în aer.

Rezistențele electrice ale probelor măsurate au fost reprezentate grafic în figura 1, care redă variația $\log R = f(1/T \cdot 10^3)$. Din pantele dreptelor s-au calculat energiile de activare corespunzătoare, ΔE, după relația:

$$\Delta E = \frac{\Delta \log R}{\Delta (1/T \cdot 10^3)}$$

La determinarea constantei dielectrice și a tangentei unghiului de pierderi dielectrice, în funcție de temperatură, s-a utilizat un cuptor cu încălzire reglabilă, alimentat la rețea prin intermediul unui autotransformator. Temperatura a fost determinată cu ajutorul unui termocuplu Pt — PtRh. Pastilele au fost fixate între două tije ceramice prevăzute cu canale pentru termocuplu și prinse cu ajutorul unui resort.

S-a măsurat capacitatea electrică a probelor și conductanța G, cu ajutorul unei punți semiautomate TESLA Halbautomatische Präzisionsmessbrücke BM484, la o frecvență de 1592 Hz, care a fost constantă în tot cursul determinărilor.

Din valorile determinate pentru capacitatea C și conductanța G și cunoscînd geometria probelor, s-a calculat constanta dielectrică ε și tangenta unghiului de pierderi dielectrice tg δ. Variația acestor mărimi în funcție de temperatură este redată în figurile 2 și 3.

Tabelul 1

VALORILE ENERGIILOR DE ACTIVARE ALE NIOBAȚILOR SINTETIZAȚI

Compus	$BaNb_2O_6$			$SrNb_2O_6$			$Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$	
Proba	1	2	3	1	2	3	2	3
E_1 eV	7,6	7,15	7,4	8,75	9,25	9,05	7,55	7,5
E_2 eV	2,95	2,95	2,95	2,64	2,51	2,48	5,57	5,5

Proba 1 — din complecși; proba 2 — din coprecipitate; proba 3 — din reacții în fază solidă.

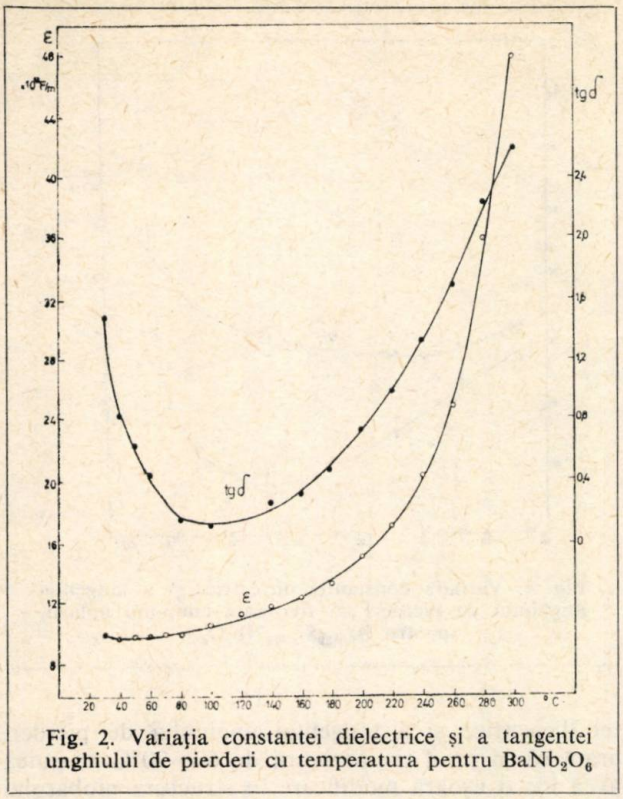


Fig. 2. Variația constantei dielectrice și a tangentei unghiului de pierderi cu temperatura pentru $BaNb_2O_6$

Permitivitatea relativă ε_r și tg δ, în funcție de frecvența cîmpului aplicat, s-a determinat printr-o metodă de rezonanță electrică, cu ajutorul unui Q-metru TESLA, BM/311 G. Măsurătorile s-au efectuat în intervalul de frecvență de la 50 kHz la 50 MHz. Valorile obținute au fost reprezentate grafic în funcție de log ν, în figura 4.

Rezultate și discuții

Conductibilitatea electrică (rezistivitatea)

A fost determinată rezistența electrică a niobaților, pe pastile elipsoidale obținute prin topire în fascicul laser. S-a urmărit variația rezistenței probelor în funcție de temperatură, în intervale care variază în funcție de rezistența materialului de la 200—300°C pînă la 1000—1100°C.

Curbele de variație a rezistenței în funcție de temperatură pentru niobații studiați sînt redate în figura 1.

Se vede că în domeniul temperaturilor înalte, variația $\log R = f(1/T \cdot 10^3)$ este liniară și în general curbele prezintă două pante.

În acest domeniu este deci valabilă legea exponențială de variație a rezistivității cu temperatura:

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{KT}}$$

unde:

ρ este rezistivitatea la temperatura T_0;
ρ_0 — rezistivitatea la temperatura T_0;
K — constanta lui Boltzmann ($1{,}38 \cdot 10^{-8}$ erg/°K);
ΔE — energia de activare termică.

Din pantele dreptelor ce reprezintă $\log R = f(1/T)$ se poate calcula energia de activare termică ΔE (bariera energetică). Energia de activare ΔE este egală de fapt cu diferența dintre energia E_c corespunzătoare nivelului inferior al zonei de conducție și energia E_v corespunzătoare nivelului superior al zonei de valență. ($\Delta E = E_c - E_v$). Electronii din aceste două zone determină proprietățile electrice ale corpului solid. Astfel, în funcție de valoarea energiei de activare, solidele se pot încadra în categoria conductelor ($\Delta E = 0$), a semiconductorilor ($\Delta E < 2$ eV) sau a dielectricilor ($\Delta E > 2$ eV).

Valorile energiei de activare, calculate din pantele dreptelor ce reprezintă $R = f(1/T)$ pentru niobații studiați sînt prezentate în tabelul 1.

E_1 reprezintă energia de activare pentru domeniul de temperatură ridicată (pînă la 1100°C) și E_2 pentru temperaturi mai scăzute, a căror limită inferioară variază cu natura compusului studiat.

Rezultă clar din valorile ridicate ale energiilor de activare, că toți niobații studiați se încadrează în categoria dielectricilor, ceea ce este în concordanță cu indicațiile din literatură. Energiile de activare nu au fost încă determinate pentru acești niobați.

Creșterea exponențială a conductibilității electrice (scăderea rezistivității) cu temperatura, în domeniul de temperatură ridicată indică o conductibilitate de tip intrinsec., caracteristică atît semiconductorilor, cît și dielectricilor. Modificarea pantei curbelor la temperaturi mai scăzute indică o modificare a mecanismului de conductibilitate care poate deveni de tip extrinsec, adică conductibilitate prin impurități sau defecte de rețea, produsă de mișcarea ionilor pe suprafețele interne ale fisurilor. Se poate deci presupune că niobații de bariu și stronțiu, precum și compusul mixt de Ba—Sr, ar suferi ușoare modificări în rețeaua cristalină ce pot produce modificarea pantei curbei de variație a conductibilității electrice cu temperatura, la temperaturi de 600°C

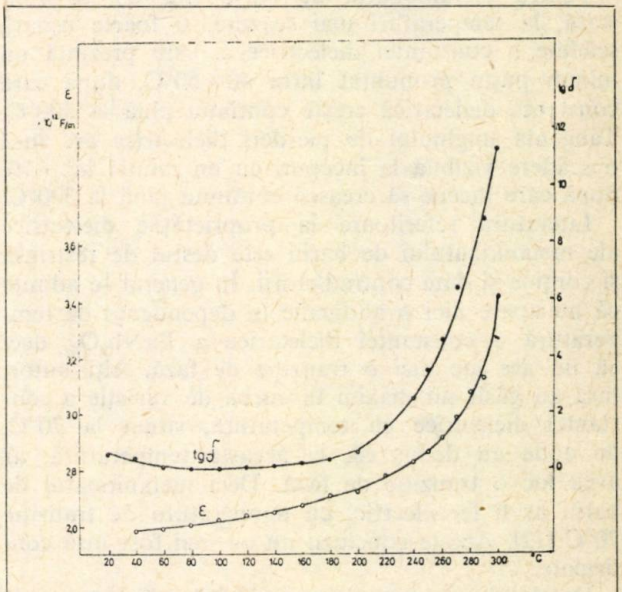


Fig. 3. Variația constantei dielectrice și a tangentei unghiului de pierderi cu temperatura pentru $SrNb_2O_6$.

pentru $BaNb_2O_6$, 720°C pentru $SrNb_2O_6$ şi 830°C pentru $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$. La acesta din urmă, schimbarea de pantă este foarte mică.

Urmărind variaţia rezistenţei cu temperatura pentru niobaţii obţinuţi prin cele trei metode diferite, se constată că pantele dreptelor sînt practic aceleaşi, rezultînd şi valori ale energiilor de activare foarte apropiate (probele 1, 2 şi 3). Valorile rezistenţelor electrice ale probelor la temperaturi mai scăzute — sub 200—300°C — sînt foarte mari ($>10^7$), erorile de măsurare fiind mari în acest domeniu, în condiţiile noastre de lucru. De aceea s-au calculat valorile rezistenţelor între 20—300°C din valorile conductanţei electrice determinate în acest interval de temperatură, completîndu-se astfel curbele rezistivităţilor pentru niobaţii de bariu şi stronţiu, pînă la temperatura camerei. Alura acestor curbe este destul de neobişnuită pentru categoria compuşilor oxidici. Se vede că rezistenţa probelor prezintă un maxim, deci conductibilitatea va avea un minim, care se situează între 80—100°C pentru $SrNb_2O_6$ şi la ~70°C pentru $BaNb_2O_6$. La aceleaşi temperaturi se înregistrează un minim în tangenta unghiului de pierderi dielectrice la $SrNb_2O_6$, şi un minim atît în constanta dielectrică, cît şi în tg δ la $BaNb_2O_6$, cum se va vedea mai departe.

Permitivitatea dielectrică şi unghiul de pierderi dielectrice

Avînd în vedere că niobaţii studiaţi sînt dielectrici, s-a urmărit comportarea lor din acest punct de vedere, prin determinarea permitivităţii dielectrice şi a tangentei unghiului de pierderi dielectrice, precum şi variaţia acestor mărimi în funcţie de temperatură sau de frecvenţa cîmpului electric aplicat.

Pentru niobaţii de bariu şi de stronţiu s-au determinat curbele de variaţie a constantei dielectrice şi a tangentei unghiului de pierderi dielectrice, în funcţie de temperatură, în intervalul 20—300°C. Aceste curbe sînt redate în figurile 2 şi 3.

Pentru metaniobatul de bariu (fig. 2), se constată, la temperaturi mai scăzute, o foarte uşoară scădere a constantei dielectrice ε, care prezintă un minim puţin pronunţat între 40—50°C, după care constanta dielectrică creşte continuu pînă la 300°C. Tangenta unghiului de pierderi dielectrice are însă o scădere vizibilă la început, cu un minim la ~70, după care începe să crească continuu pînă la 300°C.

Literatura referitoare la proprietăţile dielectrice ale metaniobatului de bariu este destul de restrînsă şi conţine şi date contradictorii. În general se admite că nu apare nici o anomalie în dependenţa de temperatură a constantei dielectrice a $BaNb_2O_6$, deci că nu are loc nici o tranziţie de fază. Alţi autori însă au găsit un maxim în curba de variaţie a constantei dielectrice cu temperatura, situat la 70°C, de unde au dedus că, la această temperatură, ar avea loc o tranziţie de fază. Deci metaniobatul de bariu ar fi feroelectric, cu temperatura de tranziţie 70°C [12]. Aceste concluzii nu au mai fost însă confirmate.

Datele obţinute asupra proprietăţilor dielectrice ale $BaNb_2O_6$ nu confirmă tocmai existenţa unei tranziţii de fază la 70°C. Totuşi alura curbelor constan-

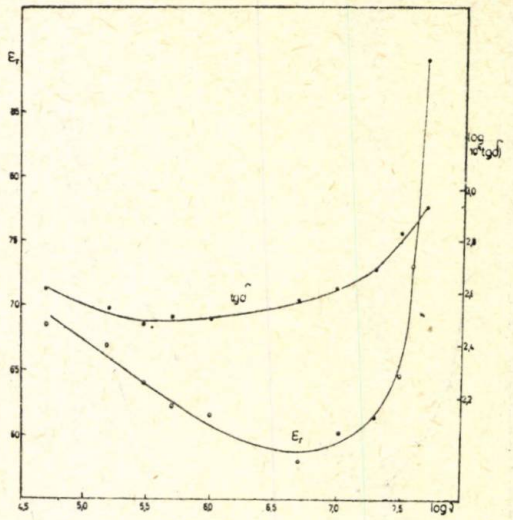


Fig. 4. Variaţia constantei dielectrice şi a tangentei unghiului de pierderi cu frecvenţa cîmpului aplicat, pentru $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$.

tei dielectrice şi a tangentei unghiului de pierderi arată că în jurul temperaturii de 60—70°C ar putea avea loc o uşoară modificare în structura niobatului de bariu, fără ca aceasta să reprezinte o tranziţie de fază.

Această comportare a metaniobatului de bariu este însă mai asemănătoare cu cea semnalată de unii autori [13] pentru metatantalatul de bariu, care prezintă curbe aproape similare, cu minim în tg δ şi apoi o creştere pronunţată a tg δ cu temperatura şi ceva mai puţin accentuată pentru constanta dielectrică, pînă la 400°C. Fenomenul nu e legat de o transformare de fază feroelectrică, ci are caracter de relaxare şi se explică prin procese electronice. Pierderile dielectrice destul de însemnate se explică, de asemenea, prin conductibilitate electronică.

Valorile determinate pentru permitivitatea dielectrică relativă ε_r, într-un cîmp cu frecvenţa de 1 592 Hz, sînt destul de scăzute — pînă la ~6,0 la 300°C, iar pierderile dielectrice sînt destul de ridicate — tgδ ~0,03.

Pentru metaniobatul de stronţiu, $SrNb_2O_6$, curbele permitivităţii dielectrice şi a tangentei unghiului de pierderi dielectrice sînt redate în figura 3. Se vede că constanta dielectrică ε creşte continuu cu temperatura, mai pronunţat peste 200°C, iar tgδ are la început o scădere aproape neglijabilă, după care creşte cu temperatura, mai accentuat peste 200°C, ca şi în cazul lui ε.

Datele din literatură asupra comportării dielectrice a $SrNb_2O_6$ sînt aproape inexistente. Din determinările făcute de autori rezultă că acesta se comportă ca un dielectric normal, avînd însă o constantă dielectrică şi mai mică decît a $BaNb_2O_6$ ($\varepsilon_r \sim 0,25$), iar pierderile dielectrice aproximativ de acelaşi ordin de mărime (tg $\delta \sim 0,01$).

Metaniobatul mixt de bariu şi stronţiu, $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$, care face parte din seria $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$, are proprietăţi dielectrice net superi-

oare niobaților simpli de Ba și Sr. Unii membri ai seriei sînt feroelectrici.

S-a determinat constanta dielectrică și tangenta unghiului de pierderi dielectrice pentru $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$, la temperatura camerei, precum și variația acestor mărimi în funcție de frecvența cîmpului aplicat, în intervalul de frecvență de la 50 kHz la 50 MHz. Curbele care reprezintă $\varepsilon_r = f(\log \nu)$ și $\log (\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4) = f(\log \nu)$ sînt redate în figura 4.

Permitivitatea relativă ε_r (constanta dielectrică) a niobatului mixt $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$ este net superioară celor determinate pentru $BaNb_2O_6$ și $SrNb_2O_6$, atingînd valori între 57,7—88,97. Se constată la început o scădere a constantei dielectrice cu frecvența cîmpului exterior aplicat, atingînd un minim la $\nu \sim 5000$ kHz, după care crește rapid cu frecvența cîmpului, ajungînd la valoarea de 88,97 pentru o frecvență de 50 000 kHz.

Unghiul de pierderi dielectrice înregistrează o ușoară scădere la frecvențe mai mici, avînd un minim la $\nu \sim 300$ kHz ($\operatorname{tg} \delta = 0{,}03$), după care crește cu creșterea frecvenței, dar mult mai puțin decît constanta dielectrică, atingînd valoarea $\operatorname{tg} \delta = 0{,}088$ la $\nu = 50\,000$ kHz. Se constată că minimul pierderilor dielectrice nu coincide cu minimul permitivității relative. Această comportare, ilustrată de curbele din figura 4, este caracteristică fenomenului de relaxare dielectrică, ce are loc în procesul de polarizare al unui dielectric aflat într-un cîmp electric alternativ.

Pierderile dielectrice ale $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$ sînt de același ordin de mărime cu ale $BaNb_2O_6$ și $SrNb_2O_6$, în condițiile experimentale date.

Bibliografie

1. GALASSO, F., LAYDEN, G., GANNUNG, G., Mater. Res. Bull., 3, 1968, p. 397.
2. WISTON, C.D., SMITH, A.J., Acta Cryst., 23, 1967, p. 82.
3. RIDGLEY, D., WARD, R., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 6132.
4. ROTH, R.S., WARING, J.L., J. Res. Natl. Bur. Stands. 65A, 1961, p. 337.
5. FRANCOMBE, M.H., Acta Cryst. 13, 1960, p. 131.
6. MARTA, L., ZAHARESCU, M., MACAROVICI, C.GH., Rev. Roum. Chim., 24, 1979, p. 1115.
7. MARTA, L., ZAHARESCU, M., MACAROVICI, C. GH., Rev. Roum. Chim. *(sub tipar)*.
8. MARTA, L., ZAHARESCU, M., MACAROVICI, C. GH., HAIDUC, I., Rev. Roum. Chim., *(sub tipar)*.
9. BONIROT, J.Y., BREHM, C., DESPLANCES, G., BARRAUD, J.Y., J. Cryst. Growth, 30, 1975, p. 357.
10. BRACHMECHA, B.G., SIUHA K.P., Jap. J. Appl. Phis. 10, 1971, p. 496.
11. BUNGET, I., LEONOVICI, M.R., Rev. Roum. Phys., 17, 1972, p. 432.
12. COATES, R.V., KAY, H.F., Phil. Mag., 3, 1958, p. 1442.
13. LAYDEN, G.K., Mat. Res. Bull., 3, 1968, p. 349.

Intrat în redacție: 14. I. 1981

recenzie

C. E. MOROȘANU: **Depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri.** Ed. tehnică, București 1981, 288 pag.

Cercetarea teoretică și tehnologică a straturilor subțiri, obținute prin depunere chimică din vapori, a înregistrat în ultimii ani progrese importante datorită utilizării acestora, pe scară tot mai largă, în tehnologia semiconductoarelor.

Ca metodă de obținere a straturilor subțiri, depunerea chimică din vapori se realizează prin reacții eterogene gaz — solid, la suprafața unui substrat. Comparativ cu alte metode de obținere a straturilor subțiri, ca, de exemplu, depunerea fizică din vid, depunerea chimică din soluții etc., depunerea chimică din vapori prezintă unele avantaje deosebite; realizarea de depuneri la temperaturi relativ joase, posibilitatea depunerilor homo și hetero — epitaxiale de calitate superioară, controlul reproductibil al grosimii, uniformității, purității, compoziției, nivelului de dopare, cristalinității straturilor, realizarea de depuneri de elemente și de substanțe complexe, folosirea unor instalații simple și ieftine, potențialitate și flexibilitate foarte mare datorită numărului mare de substanțe chimice existente. În acest context lucrarea poate fi considerată ca o primă monografie în acest domeniu, care prezintă partea teoretică și practică a diverselor aspecte legate de straturile subțiri preparate prin depunere chimică din vapori. Expunerea problemelor este făcută pe parcursul a 15 capitole distincte.

Primele capitole tratează problemele fundamentale teoretice și practice ale depunerii chimice din vapori a straturilor subțiri, comparativ cu celelalte metode moderne de depunere, reacțiile chimice utilizate în depunerea chimică din vapori, studiul termodinamicii și cineticii chimice a proceselor de depunere, metodele de măsurare a grosimii straturilor, procesele de nucleație și creștere, structura și analiza straturilor, precum și proprietățile mecanice, optice, electrice, magnetice și chimice ale straturilor.

Partea a doua se ocupă de prepararea și proprietățile straturilor subțiri prin depunere chimică din vapori; sisteme de depuneri, echipamente și substraturi, depuneri homoepitaxiale și heteroepitaxiale de semiconductoare elementare și compuși, depuneri de straturi policristaline și amorfe de semiconductoare, depuneri de dielectrici amorfi, depuneri de metale și straturi conductoare, depuneri de semiconductoare și ferite.

Ultimul capitol abordează detaliat aplicațiile depunerilor de straturi subțiri în electronică și microelectronică, în electronica frecvențelor înalte, în optoelectronică și în alte domenii.

Elaborată pe baza unui bogat material bibliografic de actualitate (192 citate), scrisă clar și cursiv și folosind multe scheme și desene, lucrarea permite cititorului să se familiarizeze cu un domeniu atît de interesant în plină dezvoltare. Cartea este adresată chimiștilor, fizicienilor, inginerilor electroniști și metalurgi din cercetare, proiectare și industrie, precum și studenților și cadrelor didactice din domeniile chimiei fizice a solidului, fizicii semiconductoarelor, microelectronicii, metalurgiei.

D. ȘOTCĂ

MARIA CONSTANTINESCU
ELENA TĂTAR-MOISESCU
OLGA IULIAN
ION TRUȘCĂ

Prepararea electrolitică a cromatului de plumb în curent ondulat

C.Z. 661.876.281

S-a studiat o metodă de obținere electrolitică a cromatului de plumb în curent suprapus. Utilizarea acestui gen de curent îmbunătățește indicatorii electrolizei. Cele mai bune rezultate se obțin la o densitate a curentului continuu de 6A/dm², folosind un curent alternativ cu frecvența de 40—50 Hz și un raport $i_a/i_c = 1,0$.

A lead chromate electrolytical preparation method in superimposed current is described. The use of this type of current improves the electrolysis efficiency. The best results are obtained with a density of the continuous current of 6A/dm², using an alternative current with a frequency of 40—50 Hz and a $i_a/i_c = 1,0$ ratio.

Изучался метод электролитического получения хромата свинца в валновом токе. Использование такого тока ведет к улучшению показателей электролиза. Наилучшие результаты получаются при плотности постоянного тока 6А/дм², применяя переменный ток с частотой 40—50 Гц и отношением $i_{пер}/i_{пост} = 1,0$.

Cromatul de plumb este un produs valoros, cu multiple calități, utilizat ca pigment în materialele peliculogene, ca adaos în emailuri, cerneluri, materiale plastice etc. [1].

În literatura de specialitate sînt semnalate cîteva încercări de obținere pe cale electrolitică a acestui compus chimic [2].

Într-un studiu anterior s-a realizat prepararea electrolitică a cromatului de plumb din trei electroliți diferiți, în curent continuu, cu un randament de 58,5 și 67,7%.

În această lucrare se prezintă un procedeu electrochimic de obținere directă a cromatului de plumb prin dizolvarea anodică concomitentă a ferocromului și a plumbului sub acțiunea curentului ondulat (curent alternativ suprapus peste curentul continuu).

Curentul ondulat are un dublu rol: prin semiperioada sa continuă este un amplificator al proceselor primare de electroliză, iar în semiperioada sa contrară este un depolarizant. Acțiunea sa la anod se manifestă prin micșorarea supratensiunii proceselor anodice, activarea dizolvării metalelor și aliajelor, înlăturarea parțială sau totală a pasivării electrodului.

Atît plumbul, cît și ferocromul, datorită caracterului lor electrochimic prezintă tranziția activ — pasiv. Dizolvarea lor anodică este însoțită de o supratensiune considerabilă. Din acest motiv, pentru mărirea randamentului de curent în procesul fabricării cromatului de plumb s-a propus utilizarea suprapunerii unui curent alternativ peste cel continuu, în scopul depasivării ferocromului și plumbului, precum și pentru evitarea oxidării cromatului la bicromat.

Dr. ing. MARIA CONSTANTINESCU, dr. ing. ELENA TĂTAR-MOISESCU, dr. ing. OLGA IULIAN Institutul politehnic — București Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.
Ing. ION TRUȘCĂ, Combinatul chimic Giurgiu

Metodă de lucru și aparatură

Pentru obținerea cromatului de plumb s-a utilizat o instalație a cărei schemă simplificată este prezentată în figura 1. Curentul continuu este furnizat de o sursă de curent stabilizată (*1*). La polul său pozitiv este legat un ampermetru de curent continuu (*2*), o bobină de autoinducție de 90 H (*3*)

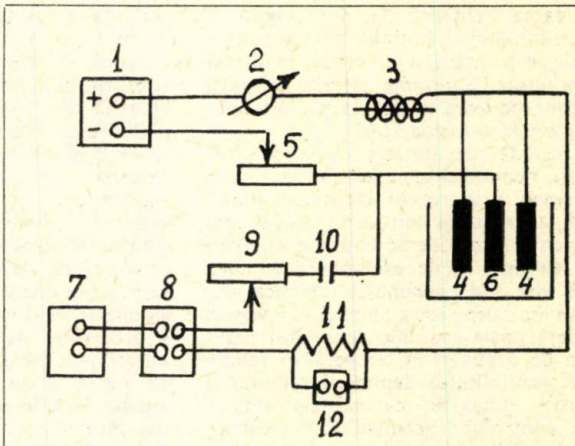


Fig. 1. Schema instalației de electroliză pentru prepararea cromatului de plumb în curent suprapus.

şi anodul dublu de ferocrom şi plumb (*4*). La polul negativ al sursei este montată o rezistenţă variabilă (*5*), care la rîndul ei este conectată la catodul celulei de electroliză (*6*). Curentul alternativ dat de un generator de frecvenţă „Orion" (*7*) trece printr-un amplificator tip „Electronica" (*8*) şi apoi este dirijat printr-o rezistenţă variabilă (*9*) şi un condensator de 15 μF (*10*) la catodul celulei electrolitice. Cea de-a doua ieşire de la amplificator trece printr-o rezistenţă-etalon (*11*) şi ajunge la anodul celulei de electroliză. Intensitatea curentului alternativ a fost calculată din căderea de tensiune măsurată la capetele rezistenţei-etalon (11) cu ajutorul voltmetrului electronic de curent alternativ (*12*).

Condensatorul şi bobina de autoinducţie servesc la separarea circuitelor de curent alternativ şi de curent continuu.

Celula de electroliză era din sticlă rezistentă la temperatură. S-a lucrat cu anod dublu de ferocrom şi de plumb şi cu un catod de plumb. Anozii de ferocrom, cu conţinut de 79,2% crom, aveau o formă paralelipipedică. Plumbul din care s-au confecţionat electrozii a avut puritatea de 99,99%.

Electrozii au fost şmirgheluiţi, degresaţi mai întîi cu carbonat de sodiu, apoi prin imersiune în tetraclorură de carbon.

Celula de electroliză a fost introdusă într-un termostat pentru menţinerea temperaturii la valoarea dorită cu o aproximaţie de ±2°C.

Drept electrolit s-a utilizat o soluţie de carbonat de sodiu preparată din reactiv chimic pur şi apă distilată.

Durata electrolizei a fost de o oră.

După electroliză, electrolitul a fost încălzit la fierbere pentru ca eventualele particule de hidroxid feric, aflate în stare coloidală în soluţie, să se aglomereze şi să se depună; apoi, peste acesta a fost adăugată o soluţie de 0,05 N hidroxid de potasiu, pentru dizolvarea precipitatului de cromat de plumb depus în timpul electrolizei. Soluţia astfel tratată a fost răcită şi filtrată, pentru reţinerea precipitatului de hidroxid feric, rezultat în urma dizolvării anodului de ferocrom. Pentru stabilirea compoziţiei soluţiei s-a utilizat metoda spectrofotometrică. Determinările au fost efectuate la un spectrofotometru Karl Zeiss VSU 1 echipat pentru absorbţie.

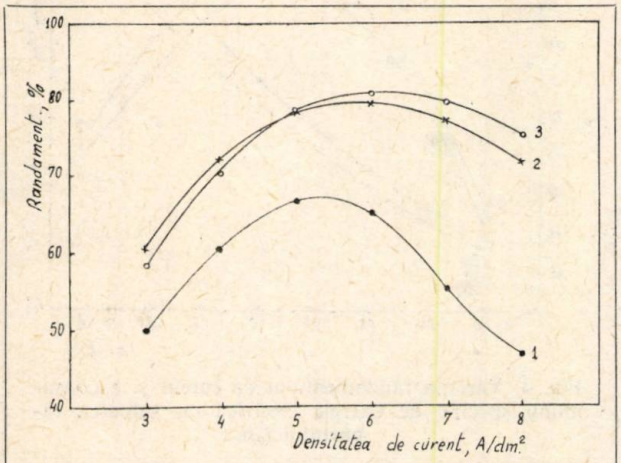


Fig. 2. Variaţia randamentului în funcţie de densitatea de curent (pentru curentul suprapus $i_a/i_c = 1{,}0$):

1 — electrolitul I în curent continuu; *2* — electrolitul I în curent suprapus; *3* — electrolitul II în curent suprapus.

Date experimentale

S-a studiat modul în care curentul suprapus îmbunătăţeşte indicatorii electrolizei în procesul de obţinere a cromatului de plumb. Utilizarea curentului ondulat a fost posibilă deoarece randamentul oxidării anodice depăşeşte de aproximativ opt — zece ori randamentul reducerii catodice [3].

La suprapunerea unui curent alternativ peste curentul continuu, polarizant, dizolvarea cromului şi plumbului este intensificată, iar apariţia stării pasive este întîrziată. Valoarea medie a potenţialului anodic se deplasează faţă de valoarea obţinută în curent continuu spre valori mai electronegative. Depolarizarea obţinută în curent ondulat este o funcţie a oscilaţiilor periodice ale potenţialului în timpul unei perioade.

În testele experimentale efectuate s-a urmărit influenţa principalilor parametri asupra randamentului de curent şi consumului specific de energie electrică. Astfel, s-au variat concentraţia şi compoziţia electrolitului, densitatea curentului continuu, raportul intensităţilor curentului alternativ şi curentului continuu, frecvenţa curentului alternativ.

1. *Influenţa electrolitului.* Într-o lucrare precedentă [4] s-a arătat că obţinerea bicromaţilor şi cromaţilor alcalini se poate efectua în electroliţi concentraţi pentru ca sarea formată să nu precipite, ci să rămînă în soluţie. În cazul preparării cromatului de plumb, concentraţia mare de carbonat alcalin provoacă precipitarea plumbului dizolvat anodic sub formă de carbonat bazic, fenomen nedorit. În plus, concentraţiile ridicate favorizează formarea unor pelicule de feraţi pe anod, pasivîndu-l rapid. De aceea, s-au utilizat soluţii diluate de carbonat de sodiu (1,5%), care mai conţineau şi clorat alcalin, raportul componenţilor fiind în favoarea cloratului (clorat/carbonat = 4); conform concluziilor deduse din încercările anterioare, cloratul intensifică procesul de dizolvare a plumbului. În această lucrare s-a urmărit eliminarea cloratului, rolul său fiind preluat de curentul suprapus.

S-au utilizat doi electroliţi a căror compoziţie este redată în tabelul 1. Din analiza rezultatelor prezentate în tabel şi în figura 2 se observă că în curent suprapus se obţin randamente mai mari cu aproximativ 12—16% faţă de electroliza în curent continuu. În cazul electrolitului II randamentele de curent sînt comparabile cu cele realizate în soluţia care conţine clorat; deci, utilizarea curentului ondulat este eficace datorită acţiunii sale de depasivare, şi componentul de dizolvare din electrolit — cloratul — poate fi eliminat.

Consumul specific de energie electrică este ceva mai mare în cazul electrolizei în curent suprapus, datorită utilizării suplimentare a curentului alternativ (figura 3). Totuşi, datorită cantităţii mai mari de produs obţinută pentru aceeaşi densitate de curent continuu, depăşirea consumului de energie electrică este de numai 0,2—0,17 kWh/kg pentru cazul favorabil.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ELECTROLIȚILOR ȘI VALORILE RANDAMENTULUI ȘI CONSUMULUI SPECIFIC DE ENERGIE ELECTRICĂ PENTRU $D_c = 5$ A/dm², $T = 40$°C

Electrolit	Compoziția electrolitului	Concentrația, g/l	Felul curentului	Randamentul, %	Consumul specific de energie, kWh/kg
I	Carbonat de sodiu	3	continuu	66,3	0,72
	Clorat de sodiu	12	suprapus	78,7	0,9
II	Carbonat de sodiu	3	suprapus	78,7	0,9

2. *Influența densității de curent.* Pentru a determina valoarea densității de curent optime (la care se obține un randament maxim) s-a variat acest parametru în domeniul 3—8 A/dm². Electrolizele au fost efectuate la temperatura de 40°C, cu o durată de o oră. Din rezultatele experiențelor prezentate în figura 2, se observă pentru ambii electroliți o creștere a randamentului de curent odată cu creșterea densității de curent pînă la o valoare a acesteia de 5—6 A/dm², după care are loc o scădere a randamentului, fapt explicat prin apariția unui film pasivant pe anod. În cazul electrolizei în curent continuu maximul curbei se obține la valori de 5 A/dm². În curent suprapus, datorită efectului său depolarizant, pasivarea electrodului este întîrziată și valoarea densității optime de curent este mai mare (6—7 A/dm² și chiar 8 A/dm²). De asemenea, scăderea randamentului de curent cu creșterea densității, după ce s-a atins maximul pe curbă, este mai mică în curent suprapus; astfel, pentru curentul continuu scăderea randamentului este de aproximativ 20% în intervalul de densități de curent de 5—8 A/dm², ajungîndu-se la valori inferioare celor obținute la densități mici de curent. În cazul curentului suprapus, scăderea randamentului pentru același interval de densități de curent este de numai 2—6%. Aceste constatări recomandă, deci, prepararea cromatului de plumb în curent suprapus ca un procedeu intensiv.

O altă observație este că pentru electrolitul I se obțin randamente de curent ceva mai mari în comparație cu electrolitul II, în prima parte a intervalului de densități de curent (3—5 A/dm²). Apoi, valorile randamentului de curent în al doilea interval de densități sînt mai mari cu pînă la 3%, maximul curbei fiind deplasat în intervalul 6—7 A/dm².

În curent suprapus, la prepararea cromatului de plumb din ambii electroliți s-au obținut valori bune pentru randamentul de curent (80—81% la densitatea de curent de 6 A/dm²) și un consum specific de energie electrică de aproximativ 1—1,1 kWh/kg.

3. *Influența raportului i_a/i_c.* Efectul depolarizant care apare sub acțiunea curentului ondulat nu depinde de valoarea absolută a densității curentului alternativ, ci de raportul în care se află densitatea curentului alternativ (i_a) și densitatea curentului continuu (i_c). Trebuie ca amplitudinea curentului alternativ să aibă asemenea mărime, încît rezultanta

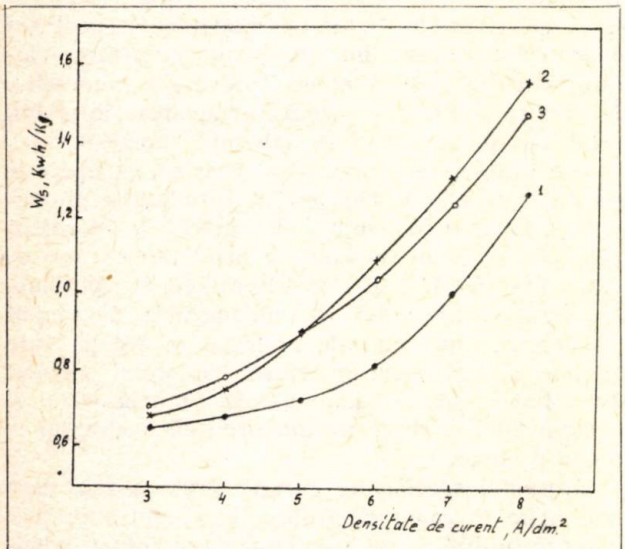


Fig. 3. Variația consumului specific de energie electrică cu densitatea de curent (pentru curentul suprapus $i_a/i_c = 1{,}0$):

1 — electrolitul I în curent continuu; *2* — electrolitul I în curent suprapus; *3* — electrolitul II în curent suprapus

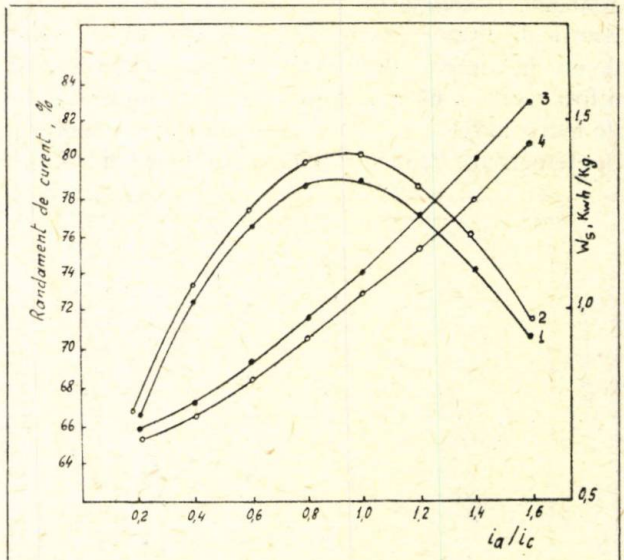


Fig. 4. Variația randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică cu valoarea raportului i_a/i_c:

1 — curba variației randamentului cu i_a/i_c pentru electrolitul I; *2* — curba variației randamentului cu i_a/i_c pentru electrolitul II; *3* — curba variației consumului specific de energie pentru electrolitul I; *4* — curba variației consumului specific de energie pentru electrolitul II.

suprapunerii celor doi curenţi să-şi schimbe periodic semnul, şi pentru scurt timp anodul să devină catod.

Prin semiperioada sa catodică, curentul suprapus realizează reducerea sau eliminarea pasivării, activarea suprafeţei anodului şi mărirea vitezei de dizolvare anodică.

Pentru a se stabili valoarea raportului i_a/i_c, pentru care se realizează influenţa optimă a curentului suprapus asupra procesului de obţinere electrolitică a cromatului de plumb, s-au efectuat determinări în cei doi electroliţi, la o densitate de curent de 6 A/dm² timp de o oră, la temperatura de 40°C, pentru diferite valori ale raportului celor două densităţi de curent, în intervalul 0,2—1,6, la o frecvenţă a curentului alternativ de 50 Hz. Rezultatele testelor experimentale sînt prezentate în figura 4. Din analiza lor reiese că, prin aplicarea unui curent alternativ peste un curent continuu, are loc o creştere a randamentului de curent pentru toate valorile raportului i_a/i_c. Cele mai mari randamente se obţin pentru valori ale raportului i_a/i_c cuprinse în intervalul 0,8—1,0, cînd mărimea acestui indicator faţă de curentul continuu este mai mare cu aproximativ 12%. La valori mai mari ale raportului celor două densităţi de curent se obţine o scădere a randamentului de curent de aproximativ 8%, menţinîndu-se totuşi la valori superioare celor realizate în curent continuu.

Această comportare se explică prin acţiunea reducătoare manifestată de componenta catodică a curentului ondulat asupra stratului pasivant de pe suprafaţa ferocromului şi a plumbului. În plus, creşterea randamentului de curent se datoreşte şi aportului componentei anodice. Astfel, la polarizare cu curent suprapus, anozii se pasivează în semiperioada anodică şi se activează din nou în cea catodică. Efectul maxim de depolarizare se manifestă deci pe intervalul de valori ale raportului $i_a/i_c = 0{,}8—1{,}0$, cînd

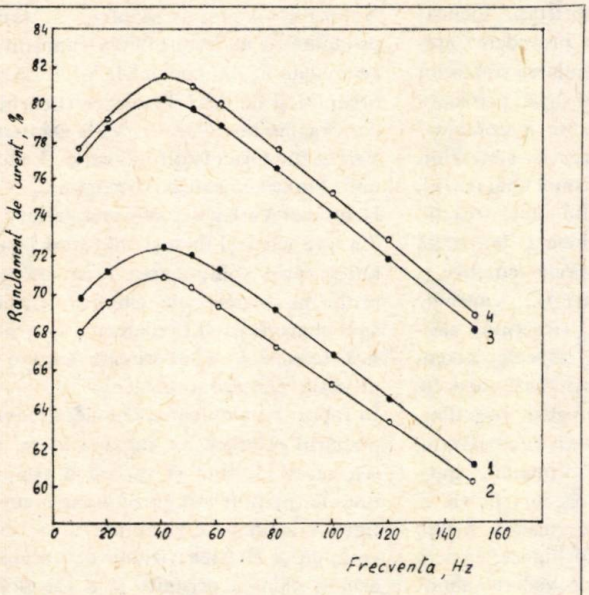


Fig. 5. Variaţia randamentului de curent cu frecvenţa curentului alternativ:

1 — electrolitul I la 4 A/dm²; *2* — electrolitul II la 4 A/dm²; *3* — electrolitul I la 6 A/dm²; *4* — electrolitul II la 6 A/dm².

componenta catodică este suficient de mare pentru a depasiva în întregime anodul.

La valori mici ale acestui raport, mărimea semiperioadei catodice este prea mică, efectul depolarizant este redus şi procesul de obţinere a cromatului de plumb este puţin influenţat de curentul suprapus.

La valori mari ale raportului i_a/i_c, durata semiperioadei catodice este prea mare şi procesul anodic de dizolvare este perturbat, din cauza creşterii ponderii reacţiei catodice.

Consumul specific de energie electrică este mai mare decît cel obţinut pentru electroliza în curent continuu. Creşterea nu este totuşi proporţională cu cantitatea de electricitate consumată, deoarece raportarea se face la o cantitate mai mare de cromat de plumb obţinută prin creşterea randamentului de curent. Astfel, pentru intervalul de valori ale raportului i_a/i_c cuprins între 0,8 şi 1,0, consumul specific de energie electrică este cuprins între 0,93 şi 1,1 kWh/kg.

4. *Influenţa frecvenţei curentului alternativ.* S-a dedus teoretic şi s-a confirmat experimental [4] că valoarea medie în timp a potenţialului de electrod depinde de raportul densităţilor curentului alternativ şi ale curentului continuu şi de frecvenţa curentului alternativ, de starea fizică şi chimică a electrodului în timpul procesului electrochimic, de temperatura soluţiei etc.

Electroliza în curent ondulat este influenţată de frecvenţa curentului alternativ suprapus peste cel continuu. La toate densităţile curentului de polarizare, viteza de dizolvare anodică a metalelor este mai mare la frecvenţe joase decît la frecvenţe mari. La o frecvenţă înaltă, acţiunea depolarizantă a curentului suprapus devine nulă.

Pentru a stabili efectul acestui important parametru pentru procesul de obţinere a cromatului de plumb s-a utilizat un curent alternativ suprapus de frecvenţe variabile, în domeniul 10—150 Hz, menţinîndu-se un raport constant al celor două densităţi de curent $i_a/i_c = 1{,}0$; rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în figura 5. Din analiza acestor date rezultă o comportare identică pentru ambii electroliţi; în domeniul frecvenţelor mici se obţine o creştere a randamentului de curent pînă la intervalul 40—50 Hz, unde se obţin valori maxime pentru acest indicator (80—81,6%). Creşterea în continuare a frecvenţei conduce la scăderea randamentului de curent. Astfel, mărind frecvenţa de la 40 la 150 Hz pentru electrolitul I, la o densitate de curent de 6 A/dm², se obţine o scădere a randamentului de curent cu aproximativ 14%, iar pentru densitatea de curent de 4A/dm² micşorarea este de 13%, valorile obţinute la această frecvenţă fiind mai mici decît cele realizate la electroliza în curent continuu.

Această comportare se explică prin aceea că numai la frecvenţe joase ale curentului potenţialul de electrod poate urma variaţiile densităţii de curent. La valori prea mici ale frecvenţei durata semiperioadei catodice este prea mare, fapt care perturbă reacţia anodică şi, deci, procesul de obţinere a cromatului. La valori mai mari ale frecvenţei, mărimea semiperioadei catodice este prea mică pentru a realiza un efect apreciabil, deoarece pentru a se pro-

duce depolarizarea anodului este necesar un timp suficient, deşi relativ mic. De aceea, acţiunea depolarizantă a curentului suprapus devine nulă la frecvenţe mari. În limita domeniului de frecvenţe studiat s-au obţinut pentru randament valori inferioare celor găsite în cazul utilizării exclusiv a curentului continuu, fapt care demonstrează că acţiunea curentului alternativ suprapus devine stînjenitoare pentru procesul de electroliză.

Deşi randamentele maxime se obţin pentru ambele densităţi de curent la 40 Hz, din curbele prezentate în figura 5 se observă că se poate utiliza un curent alternativ cu frecvenţa de 50 Hz (curentul alternativ de la reţea) pentru suprapunerea peste curentul continuu, deoarece la această valoare a frecvenţei randamentul se menţine ridicat, fapt care constituie un argument pentru a recomanda metoda electrolitică de obţinere a cromatului de plumb ca aplicabilă în practică.

Concluzii

Utilizarea curentului ondulat în procesul de obţinere a cromatului de plumb îmbunătăţeşte indicatorii electrolizei. Cele mai bune rezultate se obţin folosind un curent alternativ cu frecvenţa de 40—50 Hz, suprapus peste cel continuu, şi un raport $i_a/i_c = 0{,}8-1{,}0$.

La valori prea mici ale acestui raport sau frecvenţe prea mari, mărimea semiperioadei catodice este prea mică pentru a produce un efect de depolarizare.

La valori mari ale raportului i_a/i_c sau frecvenţe prea mici, durata semiperioadei catodice este prea mare şi procesul anodic de dizolvare a aliajului şi a plumbului este perturbat, din cauza creşterii ponderii reacţiei catodice.

Efectul curentului suprapus este atribuit atît acţiunii de reducere, care se exercită de către componenta catodică asupra stratului pasivant de pe suprafaţa anodului, cît şi evitării oxidării cromatului la bicromat.

Bibliografie

1. ORBAN, N., Pigmenţi anorganici pentru lacuri, vopsele şi cerneluri, Ed. tehnică, Bucureşti, 1974
2. AGLADZE, P.I., IONATAMAŞVILI, T.V., J. Prikl. Him. **29**, nr. 6, 1956, p. 1365
3. CONSTANTINESCU, M., Rev. Chim. **28**, nr. 4, 1977, p. 357.
4. CONSTANTINESCU, M., Rev. Chim. **28**, nr. 7, 1977, p. 665.

Intrat în redacţie 17. VI. 1980.

recenzie

S. HAUPTMANN, G. MANN, şi A. HANTSCHMANN: Aufgaben zur organischen Chimie. Probleme de chimie organică. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, 280 pag.

Cartea cuprinde 324 probleme axate pe principalele clase de substanţe organice, grupate în 10 capitole: hidrocarburi, combinaţii cu heteroatomi în grupele funcţionale, combinaţii heterociclice, hidraţi de carbon, lipide, proteine şi proteide, acizi nucleici, alcaloizi, terpene şi steroizi. La începutul fiecărui capitol sînt prezentate succint principalele caracteristici ale combinaţiilor organice din clasa respectivă.

Sistematizarea pe 10 capitole a problemelor din cuprinsul cărţii este urmată de împărţirea tuturor problemelor în două grupe distincte, prezentate sub formă de index-tabel.

Prima grupă de probleme are la bază criteriul „Tipuri de probleme" şi cuprinde ca diviziuni: nomenclatura, constituţia şi clarificarea constituţiei combinaţiilor organice, configuraţia şi determinarea configuraţiei moleculelor organice, conformaţie, proprietăţi, inclusiv structură şi reactivitate, prevederea produselor unei reacţii, formularea sintezelor (reacţiilor) într-o singură fază, perfecţionarea căilor de sintetizare a combinaţiilor organice, proiectarea sintezelor, propuneri pentru mecanismul unei reacţii, clarificarea mecanismului unei reacţii. A doua grupă de probleme, întocmită pe baza criteriului „Aspecte teoretice şi metodice ale problemelor", cuprinde următoarele diviziuni: structura electronică, aromaticitatea, aspecte stereochimice, aspecte termochimice, aspecte termodinamice şi parametrii reacţiilor, aspecte cinetice şi parametri de activizare, regulile Woodward—Hoffmann, spectroscopia RMN, spectroscopia în IR şi UV, spectroscopia de masă, reacţii fotochimice, reacţii biochimice, reacţii importante din punct de vedere tehnic. Partea a doua a cărţii cuprinde răspunsurile la enunţurile problemelor şi, ceea ce este deosebit de important, explicaţii amănunţite, într-un stil concis şi clar, la aproape toate problemele — un sprijin esenţial pentru studiul individual al cititorului. Autorii şi-au propus să ofere cititorului posibilitatea de a aprofunda cunoştinţele acumulate fie din manualele lor de chimie organică şi de lucrări practice (Lehrbuch der organischen Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie; Lehr — und Praktikumsbuch Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften), fie din alte cărţi şi de a-şi valorifica cunoştinţele prin soluţionarea orientată spre probleme majore ale chimiei organice, spre conceperea şi fundamentarea ştiinţifică temeinică a diferitelor sinteze de produse chimice organice.

În raport cu amploarea chimiei organice, numărul problemelor nu este mare, dar selectarea îngrijită şi variată a conţinutului lor permite atît aprofundarea cunoştinţelor acumulate şi aplicarea lor eficientă, cît şi lărgirea viziunii de ansamblu asupra chimiei organice şi a vastelor ei posibilităţi de dezvoltare.

Cartea este deosebit de utilă celor ce vor să aprofundeze chimia organică, fie studenţi, fie chimişti sau ingineri chimişti.

M. GHERMAN

ELENA SÎRGHIE
VICTOR NĂSTASĂ
IOAN SÂRGHIE

Separarea prin extracție a elementelor din grupa a III-a.

IV. Separarea în sistemele sulfocianură-prometazină și sulfocianură-clorpromazină

C.Z. 66.066: 546.621

S-a studiat extracția elementelor din grupa a III-a din soluții slab acide folosind ca reactivi sulfocianura de amoniu—prometazina și sulfocianura de amoniu — clorpromazina. Utilizînd amestecuri de reactivi, aluminiul și taliul nu se extrag în solvenți aprotici, ceea ce permite o bună separare prin extracție sinergică de galiu și indiu. La extracția galiului în solvenți aprotici se constată prezența unui efect sinergic pozitiv. La extracția indiului este prezent un efect sinergic negativ.

The extraction of the elements of group III from weak acid solution, using as reagents ammonium thiocyanate-prometazine and ammonium thiocyanate-chlorpromazine, has been studied. Using a mixture of reagents, aluminium and thallium are not extracted by aprotic solvents, which allows a good synergic separation by gallium and indium. At gallium extraction with aprotic solvents there is a positive synergic effect. At indium extraction a negative synergic effect is present.

Была изучена экстракция элементов III-ей группы из слабокислотных растворов с помощью реактивов роданистый аммоний-прометазин и роданистый аммоний-хлорпромазин. Когда используются смеси реактивов аллюминий и талий не экстрагируются в апротных растворителях, что позволяет хорошее разделение синергической экстракцией от галия и индия. При экстракции галия в апротных растворителях обнаруживается положительный синергический эффект. При экстракции индия обнаруживается отрицательный синнергический эффект.

În notele anterioare s-a studiat separarea prin extracție a elementelor din grupa a III-a în sistemele clorură — prometazină [1], clorură — clorpromazină și clorură — proclorperazină [2].

Elementele din grupa a III-a pot forma ioni complecși negativi cu ionul tiocianat, iar derivații fenotiazinici pot protoniza în mediu acid generînd cationi capabili să formeze cu anionii complecși de tiocianat asocieri ionice solubile în solvenți organici.

Utilizînd amestecuri de reactanți pentru extracția elementelor din grupa a III-a, se constată existența unui efect sinergic, ce constă în modificarea coeficientului de repartiție.

Partea experimentală

Pentru extracție s-au utilizat soluții clorhidrice de Al(III), Ga(III), In(III) și Tl(III) în acid clorhidric 0,5 molar. Concentrațiile fazei apoase au fost egale cu 10^{-4} moli/l pentru aluminiu, $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ moli/l pentru galiu, 10^{-4} moli/l pentru indiu și $8{,}31 \cdot 10^{-5}$ moli/l pentru taliu. Faza apoasă conține cantități variabile de sulfocianură de amoniu cuprinse între 1—7 moli/l. Concentrațiile prometazinei și clorpromazinei au fost de $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ moli/l în acid clorhidric 0,5 molar. Volumul fazei apoase a fost egal cu volumul fazei organice. Agitarea fazelor s-a realizat cu un aparat cu programarea agitării prin rotire, timp de 10 minute, cu o viteză de agitare egală cu 60 rot/min [3].

Probele pentru determinarea cantitativă au fost colectate din faza apoasă iar Al(III), Ga(III), In(III) și Tl(III) s-au determinat spectrofotometric [4—7], la spectrofotometrul VSU-2 Carl Zeiss-Jena.

Calculul mărimilor ce caracterizează procesul de extracție s-a făcut cu relația:

$$E = \frac{100\ D}{D + V_a/V_o}$$

în care E este procentul de extracție, D reprezintă coeficientul de repartiție iar V_a și V_o reprezintă volumul fazei apoase și respectiv volumul fazei organice.

Dr. chim. ELENA SÎRGHIE și dr. farm. VICTOR NĂSTASĂ, Institutul de medicină și farmacie — Iași, Facultatea de farmacie.
Dr. chim. IOAN SÂRGHIE, Institutul politehnic — Iași, Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

EXTRACȚIA SINERGICĂ A GALIULUI ÎN BENZEN

[SCN⁻]	Ga–SCN		Ga–SCN–PMZ		S	Ga–SCN–CPMZ		S
	D_2	E%	$D_{1,2}$	E%		$D_{1,2}$	E%	
1	0	0	0,025	2,50	$-\infty$	0	0	$-\infty$
3	0,03	3,00	0,11	10,00	0,550	0	0	$-\infty$
5	0,12	10,98	0,61	37,90	0,702	0,14	12,50	0,061
7	0,33	24,99	2,01	66,80	0,785	0,64	39,00	0,299

Notă: Prin PMZ s-a notat prometazina și prin CPMZ s-a notat clorpromazina.

Tabelul 2

EXTRACȚIA SINERGICĂ A GALIULUI ÎN CLORURĂ DE METILEN

[SCN⁻]	Ga—SCN		Ga–SCN–PMZ		S	Ga—SCN—CPMZ		S
	D_2	E%	$D_{1,2}$	E%		$D_{1,2}$	E%	
1	0	0	0,26	20,43	∞	7,33	88,00	$+\infty$
3	0	0	0,42	30,00	∞	11,50	92,00	$+\infty$
5	0	0	1,50	60,00	∞	24,00	96,00	$+\infty$
7	0	0	2,18	68,57	∞	24,00	96,00	$+\infty$

Tabelul 3

EXTRACȚIA SINERGICĂ A GALIULUI ÎN DICLORETAN

[SCN⁻]	Ga—SCN		Ga—SCN—PMZ		S	Ga—SCN—CPMZ		S
	D_2	E%	$D_{1,2}$	E%		$D_{1,2}$	E%	
1	0,24	19,77	0,31	24,18	0,111	7,33	88,00	1,485
3	0,70	41,16	1,51	60,18	0,332	11,50	92,00	1,215
5	3,04	75,24	6,13	85,98	0,305	49,00	98,00	1,207
7	10,57	91,36	∞	100,00	∞	∞	100,00	∞

Tabelul 4

EXTRACȚIA SINERGICĂ A INDIULUI ÎN BENZEN

[SCN⁻]	In—SCN		In—SCN—PMZ		S	In—SCN—CPMZ		S
	D_2	E%	$D_{1,2}$	E%		$D_{1,2}$	E%	
1	0,022	2,17	0,26	19,56	1,073	0,045	4,35	0,311
3	0,35	26,08	0,31	23,91	−0,056	0,21	17,39	−0,220
5	0,53	34,78	0,35	26,08	−0,181	0,33	26,09	−0,208
7	0,64	39,13	1,09	52,17	0,230	0,64	39,13	0

Tabelul 5

EXTRACȚIA SINERGICĂ A INDIULUI ÎN CLORURĂ DE METILEN

[SCN⁻]	In—SCN		In—SCN—PMZ		S	In—SCN—CPMZ		S
	D_2	E%	$D_{1,2}$	E%		$D_{1,2}$	E%	
1	0,28	21,73	0,15	13,04	−0,260	0,21	17,60	−0,013
3	0,84	45,65	0,53	34,78	−0,201	0,64	39,10	−0,119
5	1,19	54,34	0,92	47,82	−0,114	1,08	52,10	−0,041
7	2,28	69,50	1,87	65,21	−0,086	1,56	60,90	−0,168

Tabelul 6

EXTRACȚIA SINERGICĂ A INDIULUI ÎN DICLORETAN

[SCN⁻]	In—SCN		In—SCN—PMZ		S	In—SCN—CPMZ		S
	D_2	E%	$D_{1,2}$	E%		$D_{1,2}$	E%	
1	0,045	4,35	0,070	6,52	0,190	0,042	4,00	−0,032
3	0,31	23,91	0,15	13,04	−0,319	0,41	26,09	0,121
5	0,48	32,61	0,64	39,13	0,124	0,64	39,10	0,124
7	0,84	45,65	0,84	45,65	0	0,87	46,50	0,013

Pentru a calcula sinergismul s-a calculat coeficientul sinergic S definit astfel:

$$S = \lg \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2}$$

în care, $D_{1,2}$ reprezintă coeficientul de repartiție în prezența ambilor reactanți, D_1 reprezintă coeficientul de repartiție în prezența prometazinei, respectiv a clorpromazinei, iar D_2 reprezintă coeficientul de repartiție în prezența sulfocianurii.

Rezultate și discuții

Echilibrînd faze apoase clorhidrice (0,5 molar HCl) de aluminiu, galiu, indiu și respectiv taliu cu prometazină sau clorpromazină, cu volume egale de solvenți organici aprotici (benzen, clorură de metilen, dicloretan, etc.) se constată că deși se formează în faza apoasă complecși ionici, aceștia sînt insolubili în faza organică. Deci coeficientul de repartiție D_1 va fi în toate cazurile egal cu zero.

1. *Extracția sinergică a aluminiului și taliului*

Echilibrînd faze apoase clorhidrice (0,5 molar HCl) de aluminiu și respectiv taliu ce conțin sulfocianură de amoniu (1—7 moli/l), cu volume egale de solvenți aprotici nu se produce o extracție a ionilor metalici. Dacă în sistem se introduce și prometazină sau clorpromazină, procentul de extracție nu se îmbunătățește.

2. *Extracția sinergică a galiului*

Folosind ca solvent benzenul, galiul poate fi extras în faza organică circa 70% în prezența prometazinei și circa 40% în prezența clorpromazinei, fiind prezent un efect sinergic pozitiv ce se accentuează la creșterea concentrației sulfocianurii (tabelul 1).

Un bun solvent pentru extracția galiului în sistemele sulfocianură — prometazină și sulfocianură — clorpromazină îl constituie clorura de metilen. În aceste sisteme se obțin procente de extracție ridicate, caracterizate prin efect sinergic pozitiv (tabelul 2).

Galiul poate fi extras cantitativ în dicloretan, la concentrații ridicate de sulfocianură, fiind prezent un puternic efect sinergic pozitiv (tabelul 3).

Din analiza tabelelor 1—3 se constată că cel mai bun solvent organic pentru extracția galiului în sistemele sulfocianură—prometazină și sulfocianură — clorpromazină îl constituie dicloretanul. La concentrații ridicate de sulfocianură galiul poate fi extras cantitativ în faza organică.

3. *Extracția sinergică a indiului*

Studiul extracției indiului în sistemele sulfocianură — prometazină și sulfocianură — clorpromazină dovedesc existența unui efect sinergic negativ ce constă în micșorarea procentului de extracție.

Astfel, la extracția indiului în benzen se constată, pe baza datelor obținute experimental, prezența unui efect sinergic negativ mai pronunțat la concentrații în sulfocianură de amoniu cuprinse între 3—5 moli/l (tabelul 4).

Folosind ca solvent clorura de metilen se constată că la extracția indiului în prezență de prometazină sau clorpromazină are ca efect o micșorare a procentului de extracție cu aproximativ 10%, comparativ cu datele obținute la extracția indiului numai în prezență de sulfocianură de amoniu (tabelul 5).

Folosind ca solvent dicloretanul, rezultatele experimentale dovedesc existența unui slab efect sinergic (tabelul 6).

Concluzii

Analizînd rezultatele experimentale obținute la extracția elementelor din grupa a III-a, în sistemele sulfocianură — prometazină și sulfocianură — clorpromazină se pot trage următoarele concluzii

a) Aluminiul și taliul nu se extrage în solvenți organici aprotici.

b) Galiul poate fi extras cantitativ în sistemele considerate, fiind prezent un efect sinergic pozitiv.

c) Indiul se extrage parțial în faza organică, fiind prezent un efect sinergic negativ mai pronunțat la concentrații în sulfocianură de amoniu cuprinse între 3—5 moli/l.

d) În sistemele considerate este posibilă separarea prin extracție a aluminiului și taliului de galiu și indiu.

Bibliografie

1. SÎRGHIE, E., SÂRGHIE, I., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 863.
2. SÂRGHIE, I., SÎRGHIE, E., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 1175
3. SÂRGHIE, I., FIȘEL, S., Chimie analitică (București), **2**, 1972, p. 113.
4. KOLTHOFF, I.M., ELVING, P.J., Treatise on Analytical Chemistry, Part II, vol. 4, New York, Interscience, 1964, p. 403.
5. SANDELL, E.B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 2-nd edition, Interscience Publishers, Ina, New York, 1959, p. 475.
6. JENTZSCH, D., FROTSCHEN, I., SCHWERDTFEGER, G., SARFERT, G., Z. Analyt. Chem. **144**, 1955, p. 11.
7. SANDELL, E.B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 2-nd edition, Interscience Publishers, Ina, New York, 1959, p. 830.

Intrat în redacție: 3. VIII. 1981

HORIA NAȘCU
COSTEL SÂRBU
ELENA MORARU
TEODOR HODIȘAN

Caracterizarea unor faze staționare indigene, utilizate în cromatografia pe strat subțire cu ajutorul unor parametri de separare a amestecurilor multicomponente

C.Z. 543.544

Se prezintă rezultatele obținute în caracterizarea unor faze staționare indigene și consacrate, utilizate în cromatografia pe stat subțire, cu ajutorul unor parametri de separare a amestecurilor multicomponente. Dintre fazele staționare comparate pentru separarea aminoacizilor cele mai bune rezultate, privind lărgirea zonei le dau plăcile gata preparate Merck, dar cele mai bune rezultate privind separarea propriu-zisă și viteza de separare le dă pământul diatomitic indigen. S-a introdus un nou parametru și anume „puterea de informație" definit ca raportul dintre produsul cantității totale de informație, rezoluția medie și timp, o mărime formală ce permite o mai bună evaluare a cuplului fază staționară—fază mobilă decît permite valoarea numărului de separare TZ introdus de către KAISER; această ultimă mărime, însă, evaluează mai bine calitățile fazei staționare izolat, mai bine chiar decît cantitatea de informație, care nu întotdeauna poate sesiza calitățile unei separări.

The results obtained with the characterization of some indigenous and conventional stationary phases used in the thin layer chromatography by means of some multicomponent mixtures separation parameters are presented. From the stationary phases compared for the aminoacids separation the best results regarding the broadening of the area are obtained with ready-made Merck plates, while the best results regarding the separation itself and the separation rate are obtained with indigenous diatomaceous earth. A new parameter was introduced, i.e. „information power" which represents the ratio between the product of the whole amount of information, the medium resolution and time, a formal value which allows a better evaluation of the couple stationary phase — mobile phase than does the TZ separation number value introduced by Kaiser; but the later value better develops isolatedly the characteristics of the stationary phases, even better than the information amount, which does not always sense the characteristics of a separation.

Излагаются результаты, полученные при характеристике некоторых стационарных фаз собственного производства, применяемых в тонкослойной хроматографии, с помощью параметров разделения многокомпонентных смесей. Для разделения аминокислот наилучшие результаты в отношении расширения зоны дают заранее приготовленые плиты Merck но в отношении собственно разделения и скорости разделения наилучшие результаты дает диатомит, собственного производства. Введен новый параметр « способность информаций », определяемый как отношение между ...продуктом общего количества информации, среднем разрешением и временем, формальное значение, которое позволяет лучше оценить пару стационарная фаза, чем позволяет лучше оценить пару стационарная фаза — подвижная фаза, чем позволяет величина раздельтельноъо числа тз введенный Кайзером; но эта последняя величина отдельно оценивает качества стационарной фазы лучше чем даже количество информаций, которое не всегда может улавливать качества разделения.

De cele mai multe ori o separare prin cromatografia pe strat subțire (CSS) se „pune la punct" prin alegerea unei faze staționare și, în urma unor încercări, se alege solventul și agentul de vizualizare. În unele cazuri se poate recurge și la cealaltă variantă: încercarea de a realiza separarea pe diverse faze staționare.

Avîndu-se în vedere faptul că recent s-au testat tuful vulcanic [1, 2] și pământul diatomitic [3] (materiale indigene) ca faze staționare în CSS, în această lucrare s-a încercat evaluarea separării unui amestec de aminoacizi pe aceste noi faze staționare, utili-

Dr. chim. HORIA NAȘCU și chim. COSTEL SÂRBU, Institutul politehnic—Cluj-Napoca. Facultatea de mecanică.
Chim. ELENA MORARU, Institutul de chimie — Cluj-Napoca.
Dr. chim. TEODOR HODIȘAN, Universitatea „Babeș Bolyai",—Cluj-Napoca

zînd un sistem de solvenți cunoscut: *n*-butanol: acid acetic: apă (4:1:5; v/v). Rezultatele obținute s-au comparat atît cu o fază staționară indigenă (silicagelul R, produs de Institutul de chimie Cluj-Napoca) cît și cu două faze staționare consacrate: plăci gata preparate cu silicagel (produse de firma E. Merck — Darmstadt, R.F.G.) și celuloza microcristalină. Dificultatea ce apare la compararea unor faze staționare pentru CSS constă în aceea că, uneori, același sistem de solvenți nu permite obținerea unor separări comparabile pe faze staționare diferite. În cazul de față, s-au reușit însă separări, folosind același sistem de solvenți și același sistem de vizualizare pentru un amestec multicomponent de aminoacizi. Pentru compararea unor separări prin CSS metoda cea mai simplă este compararea plăcilor, a fotografiilor sau a densitogramelor acestora. La un număr mare de componente este imposibil de făcut o comparație corectă. În cromatografie s-au propus numeroase criterii de evaluare a separărilor amestecurilor multicomponente. Astfel, s-au propus criterii bazate pe teoria informației [4—6], pe rezoluție [7, 8], pe relații din matematica statistică [9] și unul mixt [10], criterii formale ce pot fi utilizate în cazul oricăror metode cromatografice inclusiv în cazul CSS. Pentru evaluarea eficienței de separare a coloanelor în cromatografia de gaze, utilizînd drept componenți standard *n*-alcani s-au introdus cîțiva parametri estimativi, ca: „număr de separare" TZ (de la „Trennzahl") [11], „număr de picuri efective", EPN (de la „efective peak number") [12] și „valoarea separării", SV (de la „separation value") [13], toate bazate pe rezoluția dintre doi membri consecutivi din seria omoloagă a *n*-alcanilor. Ulterior Ettre [14] a propus parametrul TZ/*t*, unde *t* este timpul total necesar efectuării cromatogramei în secunde. Valoarea TZ/*t* denumită „putere de separare", a fost utilizată de către K a i s e r [15] pentru evaluarea straturilor subțiri folosind aceleași componente, același sistem de solvenți și același material de strat subțire, în două granulații diferite.

Calculul unor parametri de separare

Pentru evaluarea separărilor aceluiași amestec de aminoacizi în același sistem de solvenți, pe straturile subțiri evaluate în această lucrare, s-au utilizat valorile TZ și TZ/*t*. Parametrul TZ a fost calculat conform relației propuse de către K a i s e r [15]:

$$TZ = \frac{\text{lungimea cromatogramei}}{2\sigma_{st} + 2\sigma_f} - 1 \qquad (1)$$

unde σ_{st} și σ_f sînt abaterile standard pentru curbele gaussiene ale picurilor cromatografice teoretice din front și respectiv de la start. În lucrare aceste valori s-au calculat extrapolînd dreapta de regresie pentru $h \times R_f = 0$ și respectiv pentru $h \times R_f = 100$ și ținînd cont de următoarele aproximații: lățimea spotului vizualizat în direcția migrării este egală cu 4 σ, iar lățimea spotului individual este egală cu lățimea spotului din amestecul de separat.

În paralel cu această mărime s-a folosit ca parametru estimativ al separării produsul $I.\overline{R}_s$, unde I este conținutul total de informație al sistemului [16]:

$$I = N \log_2 N - \sum_{i=1}^{k} N_i \log_2 N_i, \qquad (2)$$

unde N este numărul total de elemente din sistem, iar N_i este numărul de elemente din grupul i (toate cele N elemente fiind repartizate în k grupuri avînd $N_1, N_2, \ldots, N_k$ elemente). Această mărime este de N ori mai mare decît conținutul mediu de informație al sistemului exprimat în biți, o mărime formală, definită prin ecuația lui S h a n n o n și W e a v e r [17]:

$$\overline{I} = -\sum_{i=1}^{k} p_i \log_2 p_i, \qquad (3)$$

unde $p_i = \frac{N_i}{N}$ este probabilitatea ca unele dintre elementele ce sînt distribuite întîmplător (în cazul nostru R_f-urile) să se găsească în grupul i (în cazul nostru un interval de 10 unități $h \times R_f$). $\overline{R}_s$ este rezoluția medie a k spoturi adiacente, o mărime adimensională, ce exprimă gradul de separare a N_i spoturi:

$$\overline{R}_s = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} R_{i,\, i+1}}{N} \qquad (4)$$

indicii i respectiv $i+1$ referindu-se la spoturile învecinate două cîte două. Relația propusă aici este analoagă cu relația $\overline{I} \cdot \overline{R}_s$, propusă recent [10], fiind o mărime mai sensibilă la numărul de componente separate. De asemenea s-a calculat valoarea $I.\overline{R}_s/t$ exprimată în biți/s, mărime ce se poate denumi „putere de informație" și care se va nota în continuare PI, prin analogie cu „puterea de separare" TZ/*t*. Cele două mărimi se completează reciproc. Astfel, TZ are, în CSS, semnificația numărului de spoturi ce se pot separa între $h \times R_f = 0$ și respectiv $h \times R_f = 100$, redînd în special cît de înguste sînt spoturile obținute și deci evidențiind calitatea stratului, pe cînd $I \cdot \overline{R}_s$ scoate în evidență calitatea separării în ansamblu. În timp ce I redă numărul de componente separate și separarea centrelor spoturilor, deci selectivitatea stratului, $\overline{R}_s$ evidențiază calitatea medie a separării spoturilor, două cîte două. Valoarea I variază între 0 (la spoturile așezate în aceeași decadă de $h \times R_f$) pînă la o valoare maximă, ce depinde și de numărul de componente, iar $\overline{R}_s$ variază de la 0 (pentru toate spoturile suprapuse) pînă la o valoare maximă.

Modul de lucru

Amestecul de aminoacizi utilizat a fost format din arginină (Arg), acid glutanic (Glu), alanină (Ala), valină (Val), leucină (Leu) și triptofan (try), toate de puritate analitică (E. Merck, Darmstadt). Componenții s-au pipetat la start în aceeași cantitate

Tabelul 1

Suport	Parametrii măsurați, mm	Aminoacizi						$\frac{L}{l}$	L_{max} mm	Timpul, min
		Arg	Glu	Ala	Val	Leu	Try			
Silicagel R (indigen)	$h \times R_f$*	8	18	19	33	49	54	1,1	10	170
	L ↕	7	10	10	10	8	8			
	l ↔	5	10	8	7	8	8			
Plăci de silicagel gata preparate (Merck)	$h \times R_f$	17	23	25	32	45	50	0,86	10	265
	L ↕	8	10	5	5	6	5			
	l ↔	8	10	5	8	8	6			
Celuloză microcristalină (Merck)	$h \times R_f$	8	12	18	37	58	42	1,1	11	290
	L ↕	7	7	8	9	11	10			
	l ↔	8	10	10	7	7	7			
Pământ diatomitic (indigen)	$h \times R_f$	0	31	25	62	75	78	1,2	11	185
	L ↕	3	11	11	6	5	6			
	l ↔	3	6	6	6	5	8			
Tuf vulcanic (indigen)	$h \times R_f$	0	25	23	45	68	73	2,0	20	245
	L ↕	5	20	19	14	15	10			
	l ↔	4	9	6	7	8	6			

* $h \times R_f = 100 \times R_f$

Tabelul 2

Faza staționară	TZ (spoturi)	I (biți)	$\overline{R_s}$	t, min	TZ/t (spoturi/min)	PI (biți/min)
Silicagel R (indigen)	13	13,5	1,02	170	0,076	0,081
Plăci gata preparate Merck	24	13,5	1,12	265	0,091	0,057
Celuloză microcristalină Merck	11	13,5	1,45	290	0,038	0,068
Pământ diatomitic (indigen)	16	13,5	2,45	185	0,086	0,180
Tuf vulcanic (indigen)	8	13,5	1,19	245	0,033	0,066

(3 μl) cu pipete capilare din soluții 1% în apă ce conține 20% izopropanol (*v/v*). Aplicarea s-a făcut la 2 cm de partea de jos a plăcii (linia de start). Ca fază mobilă s-au testat mai multe sisteme, cele mai bune rezultate obținîndu-se cu sistemul: alcool *n*-butilic: acid acetic: apă (4:1:5; *v/v*), care s-a preparat din solvenți de puritate „pentru cromatografie" respectiv apă bidistilată. La 200 cm³ eluent s-au adăugat 5 cm³ ninhidrină 0,4 M în *n*-butanol: acetonă (1:1; *v/v*).

Straturile subțiri cu grosimea de 0,25 mm de pământ diatomitic, tuf vulcanic, silicagel R (toate produse de Institutul de chimie Cluj-Napoca), precum și celuloza microcristalină (E. Merck — Darmstadt) au fost întinse pe plăci 20×20 cm, iar plăcile de silicagel Merck au fost obținute ca atare.

Developările s-au efectuat în camere *N* folosind plăci neactivate. Timpul de migrare a fost diferit, corespunzînd însă aceleiaşi distanţe de migrare de 12 cm.

Vizualizarea s-a făcut cu ninhidrină prin încălzirea plăcilor la 110—120°C timp de 10 minute.

Rezultate obţinute

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele separărilor obţinute pentru aminoacizii utilizaţi în cazul celor cinci sorturi de straturi subţiri studiate. Se prezintă valorile $h \times R_f$, lungimea spotului în direcţia de migrare L, în mm, şi lăţimea spotului l, în mm. De asemenea sînt prezentate: valoarea medie a raportului $\frac{L}{l}$, precum şi valoarea maximă a lungimii spotului în direcţia migrării L_{max}, tot în mm.

Din tabelul 1 se constată că în cazul ambelor straturi de silicagel, ca şi în cazul celulozei microcristaline, lărgimile zonelor pe direcţia de migrare sînt maxime. Totodată se constată că raportul lungime/lăţime este minim în cazul utilizării pămîntului diatomitic.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele calculelor efectuate, fiind prezentate în cazul fiecărui strat subţire valorile: „numărul de separare", *TZ*, cantitatea de „informaţie totală", *I*, rezoluţia medie $\overline{R}_s$, timpul de analiză *t* şi valorile puterii de separare TZ/t, respectiv a puterii de informaţie PI.

Se observă că valoarea *TZ* este maximă pentru plăcile gata preparate Merck cu silicagel şi de asemenea, că în toate separările se obţine aceeaşi valoare a cantităţii de informaţie; aceasta întrucît s-a convenit să existe zece grupuri de valori $h \times R_f$, între 0 şi respectiv 100 unităţi $h \times R_f$. Pentru fiecare fază staţionară există doar două componente situate în acelaşi grup şi cîte un component în alte patru grupuri. Aşadar, o situaţie formal identică. Se observă că rezoluţia medie şi timpul de separare sînt foarte diferite. Puterea de separare, TZ/t, este maximă pentru plăcile gata preparate Merck, dar nu diferă mult de cele de pămînt diatomitic, fiind, însă, minimă la celuloza microcristalină şi la tuful vulcanic. În schimb puterea de informaţie, *PI* este maximă în cazul pămîntului diatomitic indigen şi minimă în cazul plăcilor gata preparate Merck şi a tufului vulcanic.

Discuţii

Valoarea detaşat mai mare a puterii de separare pentru plăcile Merck dovedeşte că solventul utilizat nu a realizat o separare la posibilităţile stratului, lucru ce se vede clar din valorile R_f ce se distribuie doar pe prima jumătate a plăcii, dar şi pămîntul diatomitic se distinge printr-o valoare destul de mare a puterii de separare, deşi spoturile sînt distribuite pe primele 3/4. În schimb viteza de separare este mai ridicată pentru pămîntul diatomitic care realizează în acelaşi timp rezoluţia cea mai bună. Deci solventul de faţă este mai potrivit pentru plăcile „încărcate" cu pămînt diatomitic decît cele gata preparate cu silicagel Merck, dar ca fază staţionară cele din urmă sînt, evident, mai bune. După cum se ştie nu întotdeauna se poate regla solventul pentru a „aşeza" spoturile unde este nevoie pe cromatogramă. De aceea, o fază staţionară trebuie privită, nu izolat de faza mobilă, ca în cromatografia de gaze, unde solventul (gazul) are practic o influenţă neglijabilă, ci trebuie privită ca un cuplu fază staţionară—fază mobilă. Iar parametrul care caracterizează cel mai bine acest lucru este puterea de informaţie, PI, lucru ce se poate observa, în general, prin compararea vizuală a cromatogramelor. Această comparare este încă pentru mulţi practicieni criteriul principal.

Concluzii

Dintre fazele staţionare comparate pentru separarea aminoacizilor, cele mai bune rezultate, privind lărgirea zonei le dau plăcile gata preparate Merck, dar cele mai bune rezultate privind separarea propriu-zisă şi viteza de separare le dă pămîntul diatomitic indigen, o fază staţionară produsă recent (Institutul de chimie Cluj-Napoca).

S-a introdus un nou parametru şi anume „puterea de informaţie" definit ca raportul dintre produsul cantităţii totale de informaţie şi rezoluţia medie şi timp, o mărime formală ce permite o mai bună evaluare a cuplului fază staţionară—fază mobilă decît permite valoarea numărului de separare TZ introdus de către Kaiser; această ultimă mărime, însă, evaluează mai bine calităţile fazei staţionare izolat, mai bine chiar decît cantitatea de informaţie, care singură nu poate întotdeauna sesiza calităţile unei separări.

Bibliografie

1. SÂRBU, C., HODIŞAN, T., LITEANU, C., MĂRUŢOIU, C., Rev. Chim., Nr. 3, 1980, p. 288.
2. SÂRBU, C., PERŞA, D., HODIŞAN, T., Rev. Chim. **33**, nr. 3. 1982, p. 271
3. HODIŞAN, T., MORARU, E., SÂRBU, C., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chimia, **26**, nr. 2, 1981, p. 57
4. HUBER, J. E. K., SMIT, H. C., Z. analyt. Chem., **245**, 1969, p. 84
5. SOUTO, J., GONZALES, A., J. Chromatog. Sci., **46**, 1970, p. 274
6. MASSART, D. L., J. Chromatog., 79, 1973, p. 157.
7. VIGDERGANZ, M. S., AHGREEU, L. A., IADROVA, O. G., Zhur. Analit. Khim., **22**, 1967, p. 265.
8. YANOVSKII, S. M., ALKSNIS, O. N., Zhur. Analit. Khim., **27**, 1972 p. 1834
9. DE CLERCQ, H., MASSART, D. L., J. Chromatog., **115**, 1975, p. 1.
10. HODIŞAN, T., SÂRBU, C., NAŞCU, H., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 383.
11. KAISER, R., Z. analyt. Chem., **189**, 1962, p. 1.
12. HURRELL, R. A., PERRY, S. G., Nature, **196**, 1962, p. 571.
13. ETTRE, L. S., Chromatographia, **8**, 1975, p. 291.
14. ETTRE, L. L., Chromatographia, **8**, 1975, p. 355
15. KAISER, R., Reviews on Analyt. Chem., Euroanalysis Conference II. Budapest, Hungary. 25—30 Aug. 1975 (w. Fresenius ed.) Akadémaii Kiadó, Budapest, 1977.
16. BRILLOUIN, L., „Science of Information Theory", Ed. Academic Press, New York, 1956.
17. SHANNON, C., WEAVER, W., „Mathematical Theory of Communication", Univ. of Ilinois Press, Urbana.

Intrat în redacţie: 3. II. 1981

OCTAVIAN RADOVICI
ECATERINA VASILESCU
PAULA DROB
MARIA STRETCU

Comportarea la coroziune în mediu marin a unor protecţii realizate din chituri indigene. I

C.Z. 620.197

Lucrarea prezintă rezultatele de laborator asupra calităţilor protectoare şi proprietăţilor fizico-mecanice ale chiturilor pe bază de răşini epoxidice de tip Alorex MS—81, Alorex PN—C, Alorex BT—G, Alorex—MS şi răşini poliesterice de tip Silurex MS-202, Silurex AM, Silurex MN, în apă de mare la temperaturile de 23, 40 şi 60°C, pentru 8400 ore şi în ceaţă salină la 30°C pentru 360 cicluri de expunere. Materialele au fost testate fie simple, fie sub formă de structuri complexe nearmate sau armate cu împîslitură din fibre de sticlă, aplicate pe suport metalic şi pe beton. Toate tipurile de structuri îşi păstrează calităţile protectoare corespunzătoare şi numai unele dintre materialele simple îşi pierd parţial însuşirile mecanice, în special la 60°C.

The paper presents laboratory tests regarding the physico-mechanical properties and the protective characteristics of epoxy resin putties of Alorex MS-81, Alorex PN-C, Alorex BT-G, Alorex PN-MS type and of polyester resin putties of Silurx MS-202 Silurex AM, Silurex MN type in sea water (25°—60°C) for 8400 h and in salt spray (30°C) for 360 cycles. The materials were tested either bare or as coating layers. In the later case they were applied on metalic support (carbon steel) and concrete. The coatings were realized as bare structures and glass fibre tissue reinforced structures. All types of coating were unaffected by temperatures and exposure times; only some bare materials partially lost their mechanical properties, especially at 60°C,

Статья содержит лабораторные результаты по определению защитных и физико-механических свойств замазок на основе эпоксидных смол типа ALOREX MS-81, ALOREX PN-C, ALOREX BT-G, ALOREX PN-MS и полиэфирных смол типа SILUREX MS-202, SILUREX AM, SILUREX MN в морской воде при 23°. 40° и 60°, в течении 8400 часов и в соляном тумане при 30°C в течении 360 циклов. Материалы испытывались либо как таковые, либо в виде комплексных, неармированных или армированных стекловолокном структур, на металлической подложке или на бетоне. Все типы структур сохраняют удовлетворительные защитные свойства. Только некоторые простые материалы частично теряют свои механические показатели, особенно при 60°C.

Coroziunea pe care o provoacă mediul marin materialelor şi instalaţiilor care vin în contact cu el, aduce pagube mari, şi de aceea este absolut necesară acoperirea acestora cu materiale protectoare.

Sistemele de protecţie folosite în aceste condiţii, pe lîngă calităţi protectoare corespunzătoare, trebuie să prezinte rezistenţă mărită la lovire, apăsare, frecare, deci rezistenţă mecanică mare. Un sistem cu astfel de calităţi este sistemul de protecţie prin acoperiri groase cu chituri.

În general, literatura de specialitate [1—6] recomandă, pentru apa de mare, chituri pe bază de răşini epoxidice, răşini epoxidice modificate, răşini fenolice şi răşini poliesterice, care sînt rezistente la agresivitatea acestui mediu.

Lucrarea prezintă rezultatele privind comportarea la coroziune în mediu marin a protecţiilor realizate cu chituri indigene pe bază de răşini epoxidice de tip Alorex MS-81, Alorex PN—C, Alorex BT—G, Alorex PN—MS şi răşini poliesterice de tip: Silurex MS-202, Silurex AM şi Silurex MN, în condiţii de laborator. Studiile s-au efectuat pe materialele simple şi pe aceleaşi materiale aplicate sub formă de acoperiri pe suport metalic şi pe beton.

Partea experimentală

Pentru încercările experimentale pe materialele simple s-au utilizat epruvete cilindrice (⌀ = 25 mm,

Prof. dr. ing. OCTAVIAN RADOVICI, Institutul politehnic — Bucureşti, Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. ECATERINA VASILESCU, chim. PAULA DROB şi chim. MARIA STRETCU, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de chimie fizică.

$i = 30$ mm) şi paralelipipedice ($L = 120$ mm, $l = 15$ mm, $i = 10$ mm), adecvate încercărilor fizico-mecanice şi gravimetrice.

Materialele de protecţie au fost aplicate pe suport metalic, pe oţel carbon (de dimensiuni $80 \times 40 \times 2$ mm) şi pe beton realizat cu ciment SRA (de dimensiuni $50 \times 50 \times 50$ mm) atît sub formă de structură armată cu ţesătură din fibre de sticlă, cît şi nearmată. Înainte de aplicarea straturilor protectoare de chit, suprafeţele epruvetelor au fost pregătite în mod corespunzător: cele metalice prin degresare, sablare şi grunduire cu grund reactiv G-404—50, iar cele de beton prin netezire, desprăfuire şi degresare. Pe suporţii astfel pregătiţi s-au aplicat două straturi de amorsă, după care a urmat acoperirea propriuzisă cu chit în două straturi; pentru structura armată, între cele două straturi de chit s-a intercalat un strat de ţesătură din fibre de sticlă, impregnată cu chit, fără componentă solidă. Amorsele folosite au fost compatibile cu tipul de chit şi de suport; astfel, pentru chiturile epoxidice amorsa a fost din Alorex SA pe metal şi Alorex VSA pe beton, iar pentru chiturile poliesterice amorsa a fost din Silurex SA pe metal şi Silurex SA-200 pe beton.

Metodele de încercare a rezistenţei la coroziune a protecţiilor descrise au fost: metoda imersiei totale a epruvetelor în apă de mare şi metoda expunerii ciclice la ceaţă salină.

La ambele tipuri de încercări s-a utilizat apa de mare naturală, proaspătă, decantată şi filtrată, pentru îndepărtarea depunerilor solide, microorganismelor şi a particulelor în suspensie.

Încercările experimentale prin imersie s-au efectuat la temperaturi începînd de la 23 la 60°C, respectîndu-se următoarele condiţii:

— condiţionarea epruvetelor înainte de imersie la temperatura de 23°C şi umiditatea de 65%, timp de 48 ore; probele-martor au fost menţinute în aceste condiţii pe întreaga durată a experimentării;

— imersia totală a epruvetelor cu evitarea suprapunerii şi solicitărilor corosive neuniforme;

—asigurarea unei cantităţi de 8 ml fluid corosiv pentru fiecare cm^2 de suprafaţă de epruvetă încercată;

— menţinerea constantă a concentraţiei şi temperaturii de lucru pe tot parcursul experimentărilor.

Pentru urmărirea variaţiei în timp a comportării probelor s-au scos epruvete la intervale de 350, 700, 1400, 2100, 2800, 4200 şi 8400 ore.

Încercările experimentale în ceaţă salină s-au efectuat conform STAS 6744-63, cu regim de pulverizare ciclică, respectîndu-se următoarele condiţii:

— 7 ore pulverizare discontinuă (4 min. pulverizare, 2 min. fără pulverizare) la temperatura de 30°C;

— 17 ore fără pulverizare, la temperatura camerei şi la umiditate de 70—75%.

— S-au scos probe la intervale de 15, 30, 90, 180 şi 360 de cicluri. Se menţionează că 100 de cicluri corespund la o expunere în atmosferă naturală de circa 1 an.

Aprecierea modificărilor suferite s-a făcut vizual, gravimetric şi fizico-mecanic. Vizual, s-au urmărit modificările exterioare. Gravimetric, s-a determinat schimbarea procentuală a greutăţii probelor, $\Delta G\%$, ca urmare a interacţiunii cu agentul corosiv:

$$\Delta G\ \% = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \cdot 100$$

unde G_1 este greutatea iniţială a probei, iar G_2 este greutatea probei după imersie şi uscare.

Aprecierea comportării s-a făcut ţinînd cont că limita admisă pentru o comportare corespunzătoare este de 5%. Fizico-mecanic, s-a evaluat schimbarea următoarelor proprietăţi: duritate, rezistenţă la compresiune şi la încovoiere. S-au calculat schimbările procentuale ale rezistenţelor mecanice:

$$\Delta R\ \% = \frac{R_0 - R_e}{R_0} \cdot 100$$

unde R_0 şi R_e sînt rezistenţele mecanice ale probei-martor şi, respectiv, probei expuse. Modificarea durităţii cu mai mult de 30 de puncte şi a caracteristicilor mecanice cu mai mult de 25% indică o comportare necorespunzătoare.

Rezultate experimentale

Acţiunea simultană a agresivităţii şi temperaturii apei de mare a determinat modificări ale aspectului, greutăţii şi proprietăţilor fizico-mecanice ale materialelor studiate. În cele ce urmează vor fi prezentate pe scurt rezultatele obţinute.

1. Comportarea materialelor simple

Chitul de tip Alorex MS-81, pe toată durata de încercare, atît în apă de mare, cît şi în ceaţă salină, a prezentat o comportare bună, neobservîndu-se nici o modificare vizibilă. Determinările gravimetrice au pus în evidenţă o uşoară influenţă a temperaturii asupra mărimii ΔG %, aceasta crescînd pe măsură ce temperatura creşte (mai pregnant la temperatura de 60°C), dar avînd valori situate sub limita admisă. Aşa cum se poate observa din figura 1, după circa 2800 ore, mărimea ΔG atinge valori ce se menţin aproximativ constante (palier). Duritatea nu a suferit nici o modificare pe intervalul de timp şi temperaturi experimentat. De asemenea, rezistenţele mecanice au fost uşor afectate de temperatură, mai ales la 40 şi 60°C, variaţiile lor procentuale (ΔR_i % şi ΔR_c %) menţinîndu-se în limitele admise. Pentru exemplificare se prezintă figura 2.

Chitul de tip Alorex PN—C are, de asemenea, o comportare corespunzătoare, variaţiile mărimilor caracteristice: duritate, ΔG, %, ΔR_i, % şi ΔR_c, % fiind similare cu cele de la Alorex MS-81.

Chitul de tip Alorex PN—MS în apă de mare a fost afectat de temperatură în special la 60°C, unde cu toate că modificarea în greutate este mică, modificarea rezistenţelor la încovoiere şi la compresiune depăşeşte limitele admise (figura 3). S-a observat, de asemenea, o decolorare a probelor. În ceaţă salină, comportarea acestui material este corespunzătoare.

Chitul de tip Alorex BT—G. Comportarea în apă de mare a acestui chit este influenţată mai mult de temperatură, observîndu-se înmuierea probelor după

300 ore de imersie la 40°C şi, respectiv, 150 ore la 60°C. Variaţia în timp a schimbării procentuale a greutăţii şi rezistenţelor mecanice (ΔG, %, ΔR_i, %, şi, respectiv, ΔR_c, %) este similară cu cea prezentată la celelalte chituri, cu deosebirea că prezintă valori mai mari, care depăşesc limitele admise la temperatura de 40°C, după 1800 de ore, iar la 60°C, după 1000 ore de expunere. În ceaţă salină comportarea este corespunzătoare.

Chitul de tip Silurex MS-202. Verificările periodice efectuate au scos în evidenţă o comportare corespunzătoare pe întreaga durată de experimentare, atît în ceaţă salină, la 30°C, cît şi în apă de mare, la 23 şi 40°C. În schimb, la temperatura de 60°C, deşi greutatea se modifică foarte puţin (sub 2%), probele încep să se decoloreze şi să se înmoaie după circa 1600 ore, ceea ce determină pierderea proprietăţilor mecanice în proporţii ce depăşesc limitele admise (fig. 4).

Chitul de tip Silurex AM a avut o comportare corespunzătoare în apă de mare, la temperatura de 23°C, şi în ceaţă salină, la 30°C. În schimb, în apă de mare, la temperaturile de 40 şi 60°C, probele au început să se decoloreze şi să-şi piardă rezistenţele mecanice în proporţii care depăşesc limitele admise după 2100, respectiv 700 ore de expunere. Din figura 5 se poate observa şi faptul că la aceste temperaturi nu mai apare acel palier caracteristic (fig. 5).

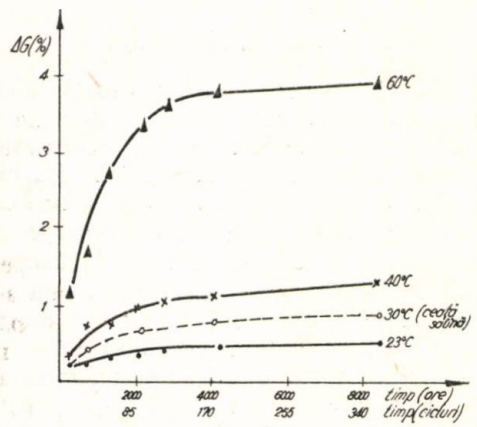


Fig. 1. Variaţia în timp a schimbării procentuale a greutăţii (ΔG%) probelor de chit Alorex MS-81, în apă de mare şi ceaţă salină.

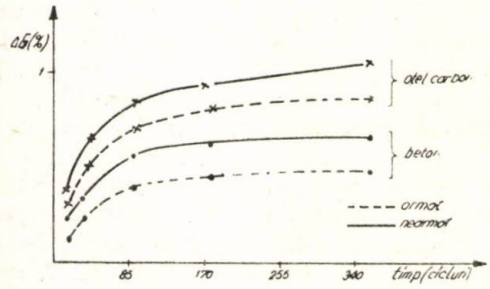


Fig. 2. Variaţia în timp a schimbării procentuale a rezistenţei la compresiune (ΔR_c%) a chitului de tip Alorex MS-81, în apă de mare şi ceaţă salină.

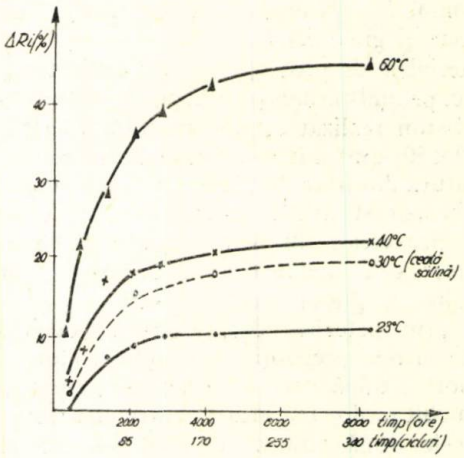


Fig. 3. Variaţia în timp a schimbării procentuale a rezistenţei la încovoiere (ΔR_i%) a chitului de tip Alorex PN — MS, în apă de mare şi ceaţă salină.

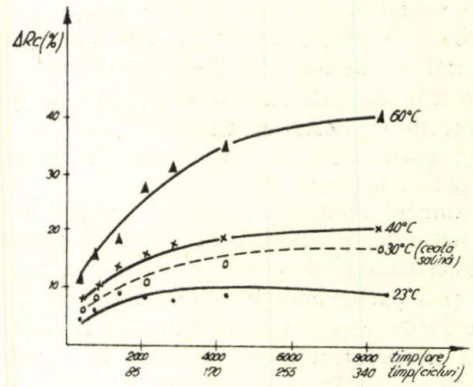


Fig. 4. Variaţia în timp a schimbării procentuale a rezistenţei la compresiune (ΔR_c%) a chitului de tip Silurex MS-202, în apă de mare şi ceaţă salină.

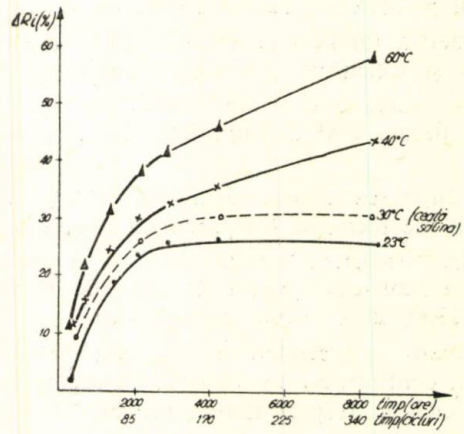


Fig. 5. Variaţia în timp a schimbării procentuale a rezistenţei la încovoiere (ΔR_i%) a chitului de tip Silurex AM, în apă de mare şi ceaţă salină.

Chitul de tip Silurex MN are o comportare absolut asemănătoare cu cea a chitului de tip Silurex AM, respectiv corespunzător în apă de mare la 23°C şi în ceaţă salină la 30°C şi necorespunzător în apă de mare la 40 şi 60°C, după circa 2100, respectiv, 1500 ore.

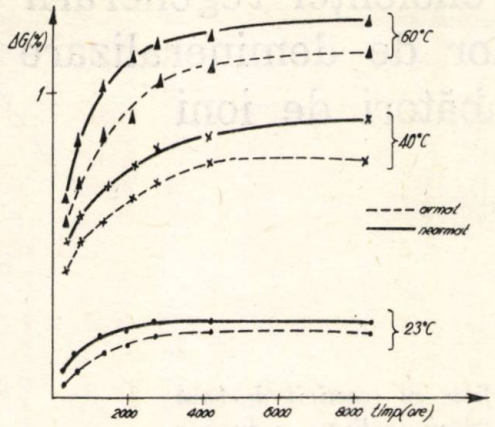


Fig. 6. Variaţia în timp a schimbării procentuale a greutăţii ($\Delta G\%$) probelor metalice acoperite cu sisteme armate şi nearmate pe bază de Silurex AM, în apă de mare.

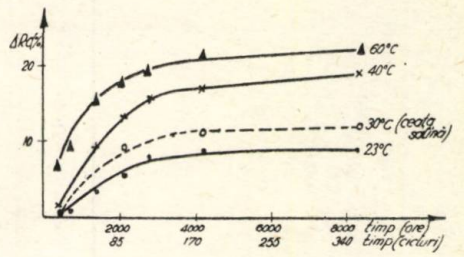


Fig. 7. Variaţia în timp a schimbării procentuale a greutăţii ($\Delta G\%$) probelor metalice şi de beton acoperite cu sisteme armate şi nearmate pe bază de Silurex MS-202, în ceaţă salină.

2. Comportarea materialelor sub formă de acoperiri

Schimbările provocate de apa de mare şi ceaţa salină asupra acoperirilor realizate cu cele 7 tipuri de chituri pe suport de metal şi beton, în structuri armate şi nearmate, au fost apreciate prin modificarea aspectului, aderenţei, greutăţii şi durităţii.

Calităţile protecţiilor au rămas neschimbate pe tot parcursul încercărilor (8400 ore pentru apa de mare şi 360 cicluri pentru ceaţa salină); nu s-au observat defecte superficiale ale acoperirilor, care au rămas perfect aderente la suport.

Modificarea greutăţii s-a înscris în limitele admise unei bune comportări pentru toate tipurile de structuri, pe tot intervalul de timp şi temperaturi studiat. Valorile acestei mărimi cresc odată cu creşterea temperaturii, variaţiile ei în timp (fig. 6 şi 7) fiind mai mari la început, palier după circa 2000—3000 ore valorile fiind similare pentru toate tipurile de acoperiri, indiferent de suport.

Din figurile 6 şi 7 se poate remarca în plus că armarea structurilor cu ţesătură din fibre de sticlă îmbunătăţeşte calitatea acoperirilor.

Duritatea se modifică puţin, structurile armate fiind în general mai rigide decît cele nearmate, indiferent de suportul folosit.

Concluzii

Pe baza studiilor de laborator efectuate asupra chiturilor epoxidice de tip: Alorex MS-81, Alorex PN—C, Alorex BT—G, Alorex PN—MS şi a chiturilor poliesterice de tip: Silurex MS-202, Silurex AM şi Silurex MN, folosite atît sub formă de materiale simple, cît şi sub formă de acoperiri nearmate şi armate cu ţesătură din fibre de sticlă, pe suport metalic şi de beton, se pot trage următoarele concluzii cu privire la comportarea lor în apă de mare şi ceaţă salină.

1. Sub formă de materiale simple cele 7 tipuri de chituri prezintă modificări ale greutăţii situate cu mult sub limitele admise pe întregul interval de timp şi temperaturi studiat; din punct de vedere mecanic, modificarea rezistenţelor mecanice depăşeşte limitele admise la 60°C în cazul chiturilor: Alorex PN—MS, Silurex MS-202 şi la 40 şi 60°C pentru chiturile: Alorex BT—G, Silurex AM şi Silurex MN, deci acestea sînt necorespunzătoare în aceste condiţii.

2. Sub formă de acoperiri toate structurile armate şi nearmate realizate cu cele 7 tipuri de chituri şi-au menţinut calităţile protectoare bune, nefiind afectate de temperatură pe întreaga durată a încercărilor; armarea structurilor cu ţesătură din fibre de sticlă îmbunătăţeşte comportarea lor. Aceste rezultate le recomandă ca bune materiale de protecţie.

Bibliografie

1. KUT, C. S., Corrosion et Anticorr., **13**, nr. 6, 1965, p. 276.
2. DROSSES, B., Corrosion, traitments, protection, finition, **21**, nr. 2, 1973, p. 110.
3. PIERCE, R. R., Mat. Protection and Performance, **11**, nr. 12, 1972, p. 32.
4. SHAW, J. D., Pigment and Resin Technology, **1**, nr. 7, 1972, p. 32.
5. JORDA, R. J., Mat. Protection, **2**, nr. 3, 1963, p. 56.
6. MORGAN, A. W., Mat. Protection, **3**, nr. 6, 1964, p. 10.

Intrat în redacţie: 23. VII. 1981

RADU VLĂDUȚESCU

Mărirea eficienței regenerării instalațiilor de demineralizare cu schimbători de ioni

C.Z. 628.543

Datorită ponderii foarte mari a cheltuielilor cu reactivii de bază în cadrul costului de producție al apei demineralizate, reducerea consumurilor de regenerant are o importanță deosebită în creșterea eficienței economice a investițiilor în instalațiile de tratare a apei cu schimbători de ioni. Optimizarea schemelor tehnologice și a consumurilor de regenerant are și efecte ecologice, de reducere a poluării apelor de suprafață în care se deversează efluenții de regenerare.

Due to the very great share of the reactives cost within the demineralized water production cost, the reduction of regenerant material consumptions is of great importance in the increase of the economic efficiency of investments in the ion exchangers water treatment plants. The optimization of the technological schemes and of the regenerant material consumptions has ecological effects, too, such as: reduction of the pollution of the surface waters in which the regeneration efluents are discharged.

Благодаря большой доли затрат на основные реактивы в рамках стоймости производста деминерализованной воды, снижение расхода регенерирующего агента имеет особое значение для повышеная экономической эффективности капиталовложений в установках обработки воды ионообменниками, Оптимизация технологических схем и расхода регенерирующего агента имеет также экономический эффект, в смысле уменьшения загрязнения поверхномстных вод в которые сливаются эфлюенты регенерирования.

În două articole publicate anterior [1, 2] s-a arătat ponderea deosebită a cheltuielilor cu reactivii chimici de bază în totalul costurilor de producție ale unei instalații de demineralizare a apei. Astfel, în funcție de debitul net de apă demineralizată, de salinitatea și de compoziția ionică a apei brute, consumul de reactivi de regenerare se situează — pentru majoritatea instalațiilor existente — între 30 și 40% din totalul cheltuielilor anuale de producție. Pentru debite mai mari decît 60 m^3/h și salinități totale peste 6 mval/l (deci pentru o gamă foarte largă de instalații de demineralizare existente sau posibile în țara noastră), cheltuielile cu reactivii de regenerare reprezintă cea mai importantă componentă a costului de producție.

Măsuri urmărind reducerea acestor consumuri se impun în primul rînd în vederea limitării consumurilor de materii prime, materiale și energie, pentru creșterea eficienței economice a investițiilor. Ponderea ridicată a cheltuielilor cu reactivii justifică suplimentar căutarea unor metode de reducere a acestor consumuri.

Această problemă poate fi însă privită și prin prisma poluării emisarului la evacuarea exceselor de regenerant.

Ing. RADU VLĂDUȚESCU, — București. Institutul de cercetări și proiectări pentru epurarea apelor reziduale

O instalație de demineralizare cu schimbători de ioni reține toți cationii și anionii din apa brută pe seama unui consum periodic de acid și sodă, care asigură formarea grupelor active H și OH ale rășinilor. În efluentul de regenerare se regăsește cantitatea de ioni reținută din apa brută pe durata unui ciclu de epuizare și, în plus, excesele de acid și sodă datorate randamentului subunitar al fenomenului de refacere a grupelor active în timpul regenerării. Salinitatea efluentului de regenerare este de circa trei ori mai mare decît sarcina ionică a apei brute pe durata unui ciclu.

Deci, poluarea apare nu prin reintroducerea în emisar a sărurilor inițiale, ci prin eliminarea excesului de regenerant. Existența acestuia nu poate fi evitată, dar el poate fi redus prin adoptarea de procedee, scheme și tehnologii adecvate. Această reducere aduce, implicit, și importante economii la costul de producție, respectiv la cheltuielile cu reactivii de bază, cu apa brută, cu consumurile energetice directe, cu înlocuirile de mase ionice, cu amortizarea mijloacelor fixe directe.

★

În vederea reducerii poluării apelor de suprafață cu ajutorul instalațiilor de demineralizare și pentru creșterea eficienței economice a acestora se urmă-

reşte, pe de o parte, neutralizarea efluenţilor de regenerare fără adaos suplimentar de reactivi (prin echilibrarea exceselor de acid şi sodă), iar pe de altă parte, reducerea salinităţii efluenţilor de regenerare.

1. Neutralizarea reciprocă a efluenţilor de regenerare

Efluentul etajului cationic conţine:

— produse de regenerare ($CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl etc.);

— exces de acid (HCl).

Efluentul etajului anionic conţine:

— produse de regenerare (săruri neutre: NaCl, Na_2SO_4 etc.; săruri alcaline: $NaHCO_3$, $NaHSiO_3$);

— exces alcalin (NaOH).

O primă măsură pentru evitarea poluării prin efluenţii de regenerare constă în neutralizarea acestora. Excesul de acid (care, de regulă, este preponderent) se neutralizează cu var, evacuîndu-se în emisar $CaCl_2$ (în cazul regenerării cu HCl) în cantitate echivalentă cu diferenţa între excesele acid şi alcalin folosite la regenerare. În principiu, însă, schemele tehnologice de demineralizare se adoptă astfel încît regenerarea să producă excese acide şi alcaline egale. În acest caz, în emisar se evacuează soluţie de NaCl (după omogenizare).

În cele ce urmează se va considera ca regenerant al cationitului, HCl şi nu H_2SO_4, avînd în vedere faptul că apele noastre naturale (şi mai ales cele de suprafaţă) sînt preponderent calcice şi foarte puţin sodice, în această situaţie utilizarea H_2SO_4 fiind mai puţin eficientă.

Soluţia „clasică" constă în neutralizarea efluenţilor într-un rezervor prin omogenizare şi dozare eventuală de mici cantităţi de soluţie alcalină (sau, mai rar, acidă). Un rezervor de neutralizare trebuie să poată primi întreaga cantitate de efluent de la regenerarea—spălarea lentă—spălarea finală (eventual şi afînarea) a etajelor cationic şi anionic. Adoptarea numărului de rezervoare ţine seama de necesitatea bunei omogenizări şi a evacuării lente, cu debit constant (impus la deversarea în emisar), acest ciclu umplere—omogenizare—evacuare trebuind să se încadreze în intervalul dintre două regenerări succesive din instalaţie. Din acest motiv, numărul şi capacitatea rezervoarelor de neutralizare cresc mult la creşterea sarcinii ionice orare şi a numărului de linii tehnologice.

O soluţie menită să reducă volumul investiţiei şi spaţiul ocupat de instalaţia de neutralizare (şi, în plus, să aducă economii la costul de producţie) o reprezintă recuperarea apelor de spălare a schimbătorilor de ioni cu ajutorul unor coloane echipate cu răşină carboxilică în formă H (cationit slab acid).

Treapta carboxilică de recuperare se concepe sub formă de perechi de coloane (filtre), astfel ca o coloană să se afle în forma ionică iniţială H şi să primească efluentul etajului anionic, iar cealaltă coloană să fie în forma epuizată Na şi să se regenereze prin trecerea efluentului etajului cationic.

Ţinînd seama de conţinutul efluenţilor menţionat anterior, reacţiile care au loc decurg după ecuaţiile prezentate în continuare în ordinea importanţei şi a priorităţii lor de desfăşurare (R simbolizînd radicalul organic al răşinii).

Efluentul etajului anionic:

a. *Alcalinitatea caustică este neutralizată:*

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O;$$

b. *Sărurile alcaline* sînt transformate în acizi slabi respectivi, ionul Na^+ fiind reţinut de răşină:

$$RCOOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOONa + H_2O + CO_2$$

$$RCOOH + NaHSiO_3 \rightarrow RCOONa + H_2SiO_3;$$

(în situaţiile a şi b, răşina carboxilică este epuizată, aflîndu-se în forma Na);

c. *Sărurile neutre* nu au o interacţiune semnificativă cu grupa activă COOH a răşinii.

Dacă grupele COOH sînt parţial saturate cu ioni bivalenţi la sfîrşitul ciclului cationic anterior, atunci efluentul alcalin poate duce — în timpul ciclului anionic — la precipitarea $CaCO_3$ sau / şi a $Mg(OH)_2$:

$$(RCOO)_2Ca + 2NaHCO_3 \rightarrow 2RCOONa + CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$(RCOO)_2Mg + 2NaOH \rightarrow 2RCOONa + Mg(OH)_2$$

Precipitatele sînt solubile în mediu acid, redizolvîndu-se şi fiind eliminate integral în timpul ciclului cationic (respectiv al trecerii efluentului etajului cationic).

Efluentul etajului cationic:

a. *Aciditatea în exces* trece răşina în forma iniţială:

$$RCOONa + HCl \rightarrow RCOOH + NaCl$$

b. Poate avea loc, ca reacţie secundară şi numai dacă răşina mai are grupe COONa după ce a fost neutralizată întreaga cantitate de HCl în exces, un schimb neutru între ionii Na^+ ai răşinii şi ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+} din efluentul etajului cationic:

$$2RCOONa + CaCl_2 \rightarrow (RCOO)_2Ca + 2NaCl$$

c. Sărurile neutre nu interacţionează cu grupele COONa ale răşinii.

2. Reducerea salinităţii efluenţilor de regenerare

Cea mai simplă schemă tehnologică de demineralizare este cea care conţine o treaptă cationică puternic acidă în serie cu o treaptă anionică puternic bazică, ambele regenerate în echicurent. Ca investiţie, această schemă este cea mai ieftină. Din punctul de vedere al costului de producţie, dar şi al calităţii apei tratate, această soluţie este însă cea mai puţin avantajoasă.

Desigur, un nivel de regenerare mai ridicat (deci un consum de acid sau sodă — faţă de cel stoichiometric necesar — din ce în ce mai mare) aduce avantajele unor capacităţi de schimb ionic mai mari şi ale unor scăpări ionice (Na, SiO_2) mai mici. Soluţiile noi adoptate în decursul anilor au căutat obţinerea acestor avantaje cu consumuri cît mai reduse de regenerant.

Astfel s-au introdus [3]:

— înserierea cationit slab-cationit puternic (respectiv anionit slab-anionit puternic) cu regenerarea în sens opus funcţionării la epuizare;

— coloanele cu pat suprapus, regenerate în contracurent;

— înserierea a două trepte cationice puternic acide (regenerate înseriat), în locul unei singure trepte;

— regenerarea în contracurent a cationitului (respectiv anionitului) puternic acid (bazic);

— tipul II de răşină anionică puternic bazică (avînd şi grupe slab bazice);

— eliminarea pe cale fizică a CO_2 (degazor de CO_2).

În continuare se dau valorile orientative ale consumului faţă de teorie CFT (necesarul real de regenerant în procente faţă de cel stoichiometric necesar) pentru toate aceste posibilităţi, pe baza datelor caracteristice ale diferitelor tipuri de răşini produse în lume [4, 5].

Tabelul 1

Componenţa etajului	CFT, %		
	HCl	H_2SO_4	NaOH
(*c*)	105—120	105—120	—
[*C*]	220—300	150—450	—
[*C*]↑	135—170	250—500	—
[*C*] — [*C*]	130—200	175—400	—
(*c*) — [*C*]	110—150	125—250	—
[*C*]↑ — [*C*]↑	120—150	170—250	—
(*a*)	—	—	135—150
[A_I]	—	—	250—500
[A_I]↑	—	—	125—150
[A_{II}]	—	—	180—500
[A_{II}]↑	—	—	150—200
(*a*) — [*A*]	—	—	140—150

O altă metodă de obţinere a unei calităţi bune a apei demineralizate pe seama unui consum redus de regenerant constă în acceptarea unor scăpări ionice mai mari în linia propriu-zisă şi prevederea unei trepte de finisare (pat mixt) cu consum specific mult mai mic decît cel al liniei (datorită ciclurilor de epuizare de 7—10 ori mai mari).

Mărimea nivelului de regenerare (deci a consumului de acid şi sodă) priveşte direct problema poluării produse de instalaţiile de demineralizare.

În exemplul de calcul prezentat în continuare se va analiza un caz concret de alegere a soluţiei celei mai eficiente de demineralizare, adoptîndu-se schema tehnologică cu consumul minim de reactivi de regenerare.

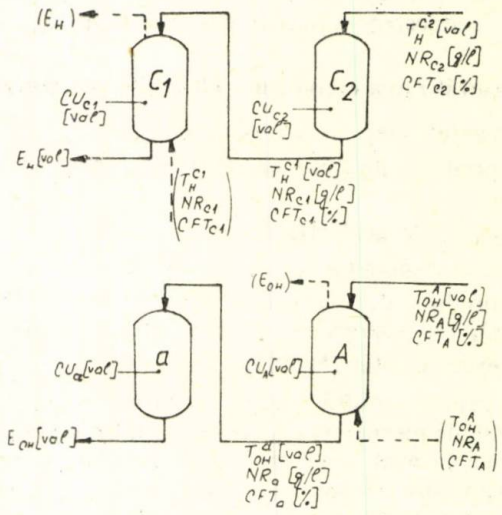


Fig. 1. Schema regenerării etajelor cationic şi anionic.

Exemplu de calcul

Instalaţia de demineralizare a cărei schemă tehnologică trebuie adoptată are un debit net Q_{net} = = 700 m³/h. Ciclul de epuizare are o durată de 24 ore. Apa brută care alimentează instalaţia este o apă limpede avînd analiza:

Ca^{2+} : 3,5 mval/l	Cl^- : 2,0 mval/l
Mg^{2+} : 1,5	SO_4^{2-} : 1,0
Na^+ : 2,0	HCO_3^- : 4,0
	SiO_2 : 0,3

Salinitate totală ST: 7,0 mval/l.

Se analizează 9 scheme de demineralizare, rezultate din combinarea a cîte 3 tipuri de etaje cationice şi, respectiv, anionice:

$$[C]\uparrow;\ [C]-[C];\ (c)-[C]$$

$$[A_{II}]\uparrow;\ (a)-[A_I];\ (a)-[A_{II}]\uparrow$$

Toate schemele prevăd în amonte de etajul anionic o treaptă de eliminare a CO_2 (pentru că m/ST = = 57%).

Schema regenerării etajelor este prezentată în figura 1, în care C_1 poate fi (*c*), [*C*] sau [*C*]↑; C_2 poate fi [*C*]; *A* poate fi [A_I] sau [A_{II}] ↑ (unic sau înseriat cu (*a*)).

Relaţiile de calcul sînt:

$$T_H^{C1} = CU_{C1} + E_H \qquad (1)$$

$$T_H^{C2} = T_H^{C1} + CU_{C2} \qquad (2)$$

$$T_{OH}^a = CU_a + E_{OH} \qquad (3)$$

$$T_{OH}^A = T_{OH}^a + CU_A \qquad (4)$$

$$CU_i[\text{val/ciclu}] = M_i[\text{m}^3]\text{x}\ \text{CVU}_i[\text{val/m}^3] \qquad (5)$$

$$CU_i[\text{val/ciclu}] = P[\text{m}^3/\text{ciclu}] \times \Sigma_i[\text{val/m}^3] \qquad (5')$$

$$NR_i[g/l] = \frac{T_H^{Ci}[val] \times 36{,}5 \cdot 10^{-3}[kg/val]}{M_{Ci}[m^3]} \quad (6)$$

$$NR_i = \frac{T_{OH}^{Ai}\, 40 \times \cdot 10^{-3}}{M_{Ai}} \quad (6')$$

$$CFT[\%] = \frac{T_H^{Ci}[val]}{CU_i[val]} \times 100 \quad (7)$$

La compararea consumurilor de regenerant în cele 9 variante se admit scăpări de Na și SiO_2 de 20 p.p.b.

În schema $[C] \uparrow - D_{CO_2} - [A_{II}] \uparrow$, excesele care se neutralizează reciproc au valori ridicate (40 000 val), consumîndu-se ineficient cantități foarte mari de reactivi.

În schema $[C] \uparrow - D_{CO_2} - (a) - [A_I]$, consumul ridicat de HCl și necesitatea echilibrării exceselor conduce la un consum inutil de NaOH ($CFT_A = 990\%$). În cazul folosirii eficiente a NaOH apare evidentă eficiența redusă a regenerării etajului cationic: $\Delta E_H = E_H - E_{OH} = 11\,400$ val, ceea ce necesită circa 570 kg $CaCO_3$ pentru neutralizare.

În schema $[C] \uparrow - D_{CO_2} - (a) - [A_{II}] \uparrow$, situația este asemănătoare, doar că excesul acid este mai redus (6 600 val).

În schema $[C] - [C] - D_{CO_2} - A_{II}) \uparrow$ apare un exces important de NaOH: 14 000 val după omogenizare.

În schema $[C] - [C] - D_{CO_2} - (a) - [A_I]$, excesul acid după omogenizare este de 3 900 val, necesitînd 195 kg $CaCO_3$ pentru neutralizare.

În schema $[C] - [C] - D_{CO_2} - (a) - [A_{II}] \uparrow$, excesul acid este de 5 400 val.

În schema $(c) - [C] - D_{CO_2} - [A_{II}] \uparrow$, excesul alcalin după omogenizare este de 12 100 val.

În schema $(c) - [C] - D_{CO_2} - (a) - [A_I]$, excesul alcalin este de 3 500 val.

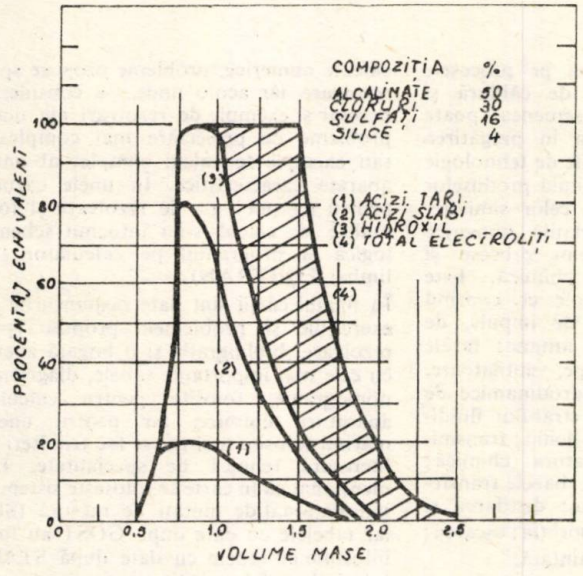


Fig. 2. Regenerarea anionitului puternic bazic. Curbele de eluție.

În schema $(c) - [C] - D_{CO_2} - (a) - [A_{II}] \uparrow$, necesitatea echilibrării exceselor acid și alcalin conduce la consumuri optime de reactivi: $CFT_c = 118\%$; $CFT_C = 205\%$; $CFT_a = 135\%$; $CFT_A = 222\%$.

Din această analiză rezultă următoarele concluzii:

— schemele simple (cu cîte o singură treaptă pe etaj, chiar dacă regenerată în contracurent) consumă ineficient mari cantități de regenerant;

— schemele ale căror etaje cationice sînt de tipul $[C] \uparrow$ sau $[C] - [C]$ dau, de regulă, excese acide mai mari decît cele alcaline; în aceste situații, omogenizarea este urmată de o neutralizare cu $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ sau NaOH;

— schemele cu treaptă carboxilică au consumuri reduse de acid și excese mari de sodă, necesitînd cantități suplimentare de HCl, inutile din punctul de vedere al efectului de schimb ionic;

— schema $(c) - [C] - D_{CO_2} - (a) - [A_{II}] \uparrow$ este optimă, excesele care se autoneutralizează fiind de circa 2 000 val (reprezentînd 8% din cantitatea de acid introdusă în linie, respectiv 14% din cea de sodă).

Concluzia prezentată concordă și cu rezultatele unui studiu sintetic de optimizare a schemelor tehnologice pe baza criteriului eficienței economice maxime [6]. Calculele bazate numai pe consumurile de regenerant dau aceleași rezultate ca acelea bazate pe cheltuielile de producție, acest fapt explicîndu-se prin ponderea mare (27—30%) a cheltuielilor cu reactivii de bază în cadrul cheltuielilor anuale totale.

În continuare se va face comparația între soluția optimă menționată anterior și soluția cu treaptă de finisare.

Situată în amonte de filtrul cu pat mixt, linia de demineralizare poate avea, de exemplu, scăpări ionice de 1,5 p.p.m. Na, respectiv de 3 p.p.m. SiO_2. În acest mod, patul mixt are un ciclu de epuizare de 10—14 zile, consumul specific de regenerant fiind astfel foarte redus (15—30 g reactiv 100%/m³ apă finisată, față de 150—300 g/m³ apă demineralizată în linie), iar linia propriu-zisă poate fi regenerată cu cantități de HCl și NaOH mai mici decît în soluția fără finisare.

★

În exemplul analizat, volumul de efluent al operației de regenerare a unei linii (cuprinzînd toate fazele, de la afînare pînă la spălarea finală) atinge valoarea de 630 m³. Pentru o instalație cu 8 linii tehnologice sînt necesare 4 rezervoare de neutralizare de cîte 630 m³, cu 14 pompe de neutralizare de cîte 150 m³/h.

În cazul neutralizării efluenților de regenerare prin filtre carboxilice sînt necesare 6 coloane ⌀3 200 mm (două în ciclu anionic, două în ciclu cationic și două în rezervă). Se mai prevăd 2 rezervoare-tampon de cîte 100 m³ și 2 pompe de transvazare de cîte 150 m³/h. Fiecare coloană conține cîte 10 m³ rășină carboxilică.

În figura 2 sînt prezentate curbele de eluție la regenerarea anionitului puternic bazic tip II, pentru o analiză a apei asemănătoare cu cazul exemplificat [7].

Concluzii

Prin modul de abordare a problemei alegerii schemei tehnologice optime, care să țină seama de necesitatea echilibrării etajelor de bază și din punctul de vedere al exceselor de regenerant, inginerul tehnolog poate controla atît aspectele tehnice propriu-zise sau cele de poluare, cît și aspectele economice ale unei instalații de demineralizare a apei.

În întreg raționamentul făcut s-au avut în vedere unele măsuri luate în amonte sau în cadrul liniei de demineralizare, care nu acționează asupra schimbătorilor de ioni, dar au implicații directe asupra consumurilor de regenerant ale acestora din urmă:

— pretratarea corectă și eficientă (coagulare și limpezire, eventual deferizare și demanganizare);

— decarbonatarea cu var;

— eliminarea pe cale fizică a CO_2.

Tehnologia recuperării apelor de spălare în sensul trecerii lor printr-un schimbător de ioni carboxilic și al utilizării ulterioare ca apă brută, decationată sau — după caz — demineralizată a avut, în cele mai multe situații practice, o fundamentare în primul rînd economică și s-a referit doar la un anumit procentaj din volumul de spălare finală („coada" spălării, care putea să ajungă pînă la valoarea de 50%).

Desigur că toate considerațiile făcute în acest articol nu exclud o astfel de recuperare. Dar aici s-a avut în primul rînd în vedere aspectul ecologic al problemelor demineralizării apei, în strînsă legătură cu celălalt „eco" — aspectul economic. Și, într-adevăr, reducerea exceselor de regenerant nu prezintă avantaje numai din punctul de vedere al evitării poluării apelor, ci realizează și importante economii materiale, reducînd costurile de producție și mărind eficiența economică a investițiilor.

Notații

(c)	— treaptă cationică slab acidă (carboxilică)
$[C]$	— treaptă cationică puternic acidă (sulfonică)
$\uparrow$	— regenerare în contracurent
(a)	— treaptă anionică slab bazică
$[A_I(_{II})]$	— treaptă anionică puternic bazică tip I (II)
D_{CO_2}	— degazor de CO_2
NR_i	— nivelul de regenerare corespunzător treptei respective, g/l
$T^{Ci(Ai)}_{H(OH)}$	— cantitatea echivalentă de HCl (NaOH) pentru regenerarea treptei C_i (A_i), val
CFT	— consumul de regenerant față de cel teoretic, %
CU	— consumul util echivalent al rășinii, val/ciclu
$E_{H(OH)}$	— exces acid (alcalin), val
ΔE	— exces după omogenizare, val
M_i	— volumul de masă ionică al treptei i, m^3
CVU_i	— capacitatea volumică utilă, val/m^3
P	— producția de apă tratată, m^3/ciclu
Σ_i	— sarcina ionică a treptei i, val/m^3.

Bibliografie

1. VLĂDUTESCU, R., Rev. Chim. 32, nr. 10, 1981, p. 1012
2. VLĂDUTESCU, R., Rev. Chim. 33, nr. 3, 1982, p. 236
3. STANISAVLIEVICI, L., Probleme actuale ale tratării apei și aburului în instalații le termoenergetice, Ed. tehnică, București, 1969, p. 60, 88.
4. NEGULESCU, L., FODOR, C., Tratarea apei și regimul chimic în centralele electrice, Inst. politehnic București, 1980, p. 241.
5. * * * Notițe tehnice pentru utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni Duolite, Kastel, Wofatit, Vionit, Lewatit
6. FODOR, C., Energetica nr. 2, 1975, p. 59.
7. GOTTLIEB, M. C., MC GARVEY, F. X., POLLIO, F. X., Ind. Water Eng. nr. 3—4, 1981, p. 18.

Intrat în redacție 23.VII.1981

recenzie

K.F. PAVLOV, P.G. ROMANCOV, A. A. NOSCOV: **Procese și aparate în ingineria chimică. Exerciții și probleme.** Ed. tehnică, București, 1981, 554 pag.- Traducere din limba rusă.

Lucrarea „Procese și aparate în ingineria chimică. Exerciții și probleme", scrisă de un colectiv de specialiști sovietici și apărută la a 8-a ediție, revizuită și îmbunătățită, în editura „Himia" are ca obiect rezolvarea exercițiilor și problemelor legate de dimensionarea utilajelor și de verificarea performanțelor lor. Tradusă și adaptată în limba română de un colectiv, format din cadre de specialitate din industria chimică și alimentară, din cadrul Institutului politehnic „Traian Vuia" din Timișoara, cartea corespunde în mare măsură necesităților învățămîntului de inginerie chimică din R.S. România.

Cartea este adresată specialiștilor proiectanți și tehnologi din industria chimică, dar poate fi în egală măsură folosită și de inginerii și subinginerii din industria petrochimică, alimentară și metalurgică, industrii care se bazează pe procesele de transfer de impuls de căldură și (sau) de masă. De asemenea poate constitui un bun sprijin în pregătirea studenților de la facultățile de tehnologie chimică, tehnologia și chimia produselor alimentare, precum și a celor similare. Lucrarea tratează aplicațiile numerice de calcul al principalelor procese și aparate din ingineria chimică. Este structurată pe 11 capitole ce cuprind fenomenele de transfer de impuls, de căldură și de masă, și anume: fazele hidraulicii aplicate; pompe, ventilatoare, compresoare; metode hidrodinamice de separare, hidrodinamica stratului fluidizat, amestecare în mediu lichid; transmiterea căldurii în aparatura chimică; evaporarea, cristalizarea; bazele transferului de masă, absorbție; distilarea și rectificarea; extracția; absorbția; uscarea; răcirea moderată și înaintată.

Fiecare capitol cuprinde o parte introductivă care descrie metodele și relațiile principale de calcul folosite în rezolvarea exercițiilor și problemelor, exemple de calcule numerice, probleme propuse spre rezolvare, iar acolo unde s-a considerat necesar și exemple de rezolvări ale unor probleme de proiectare mai complexe, sau exemple de calcul complet al unor aparate caracteristice. În unele cazuri, pentru metodologia de rezolvare și formulele de calcul s-au întocmit schema logică și programul pe calculator (în limbaj FORTRAN).

În finalul cărții sînt date răspunsurile la exercițiile și problemele propuse spre rezolvare, bibliografia și o bogată anexă cu cele mai importante tabele, diagrame, nomograme, folosite pentru calculul aparaturii chimice, iar pentru unele mărimi folosite mai rar se fac trimiteri la literatura tehnică de specialitate. De menționat că în carte se folosește sistemul internațional de unități de măsură (SI), iar tabelele cu date după GOST au fost înlocuite cu tabele cu date după STAS, folosind astfel notația și nomenclatura utilizată în limba română.

D. ȘOTCĂ

MIHAIL RENERT

Oboseala oligociclică a corpurilor cilindrice cu racord radial. Studiu de caz

C.Z. 620.17.05

Date publicate ce se referă la un număr de corpuri cilindrice cu racord radial, dau informații privind eforturile unitare de referință (membrană) ce duc la ruperea acestora la 100 000 cicluri de sarcină pulsatoare și indică, de asemenea, valorile coeficientului de concentrare a eforturilor unitare în zona de solicitare maximă, determinate experimental. Procedînd în modul indicat într-o lucrare anterioară a autorului, au putut fi stabilite deformațiile efective în zona racordului, în care are loc curgere locală. Utilizarea formulei Manson pentru evaluarea deformațiilor ce duc la rupere la 100 000 cicluri, duce la rezultate ce concordă satisfăcător cu cele obținute cu prima metodă, ținînd seamă și de limitările cunoscute, care reflectă împrăștierea relativ mare a rezultatelor experimentale în probleme de oboseală. Se mai arată că, pentru evaluări de rezistență la oboseală de acest fel, se poate recurge și la utilizarea așa-numitei „durabilități limitate".

Published experimental data on cylindrical pressure vessels with radial nozzles give information about reference (membrane) stresses conducting to fracture at 100,000 load cycles. They also inform about stress concentration factors, experimentally established. Following the way indicated in an author's previous paper, actual strains can be computed in the zone of nozzles, in which yielding occurs. The Manson formula for strains conducting to fracture at 100,000 load cycles gives results in accordance with the previous mentioned ones, taking into account the scattering, inherent to fatigue tests. It is also shown, that fatigue evaluations of this kind can be performed with the so-called „limited endurance".

Опубликованные данные. относящиеся к цилиндрическим корпусам с радиальным патрубком, *дают информации об условие (мембраные), напряжени приводящих к их разрыву на 100 000 циклов пульсирующей нагрузки и указывают, также, значения коэффицента концентрирования единичных усилий в зоне максимальной нагрузки, определяемой экспериментально. Следуя способу указанному автором в одной из предыдущих работ, были установлены реальные деформации в зоне патрубка, где происходит локальное течение. Применение уравнения Мансона, для оценки деформаций, ведущих к разрыву на 100 000 циклов, приводит к результатам, совпадающим удовлевлетворительно с полученными первым методом, имея ввиду и известные ограничения, отражающие сравнительно большое рассяение экспериментальных результатов в вопросах усталости. Указывается также, что для оценки сопротивления к такому виду усталости можно применять так называемую « ограниченную долговечность ».*

Încercări efectuate în 1961 de Decock (Belgia) [1, 2], pe un număr relativ important de modele cilindrice din oțel, cu racord radial aplicat (fig. 1), oferă date deosebit de valoroase în legătură cu unele dintre problemele actuale ale calculului recipientelor sub presiune. Astfel, ele stabilesc, pe bază experimentală, valori ale coeficienților de concentrare a eforturilor unitare (EU) în zona racordului, de asemenea valoarea EU circumferențială în zona netulburată (EU membrană), σ_2, pentru rupere la 100 000 cicluri de sarcină, la valori (σ_2 min / σ_2 max) $\approx$ 0,1.

Tabelul 1 redă dimensiunile celor opt modele selectate pentru acest studiu, încărcarea fiind realizată prin aplicarea de presiune interioară. Caracteristicile materialului de construcție utilizat pentru modele (tablă de oțel) rezultă din tabelul 2. Îmbinările au fost realizate prin sudare.

În [3] s-a arătat că, pentru proporțiile indicate în nota de subsol a tabelului 1, valorile coeficienților α pot fi calculate pornind de la relația Kellogg-Winn,

Prof. ing. MIHAIL RENERT. Institutul politehnic – București. Facultatea de mecanică.

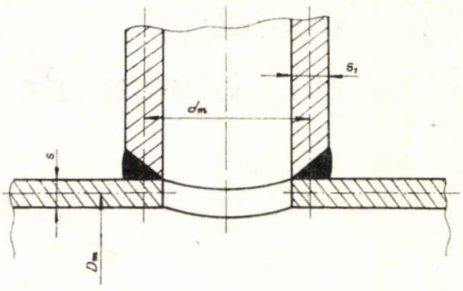


Fig. 1. Corp cilindric, cu racord radial aplicat.

care admite aproximativ 0,2% deformația plastică în zona de solicitare maximă a îmbinării, cu utilizarea relației Neuber.

Valorile EU pentru rupere la 100 000 cicluri, σ_{2max}, au fost obținute, de regulă, prin extrapolare, deoarece presiunea ducînd la rupere la acest număr de cicluri nu putea fi stabilită destul de exact cu anticipație.

Starea de eforturi unitare și de deformare

Datele înscrise în tabelul 1 pentru valorile $\sigma_{2\,max}$ și cele din tabelul 2 pentru R_c arată că vîrful de EU:

$$\sigma^* = \alpha\sigma_{2\,max}, \qquad (1,\ a)$$

unde $\sigma^* > R_c$, ceea ce este caracteristic OOC (oboselii oligociclice).

Pe de altă parte:

$$\sigma^* < 2\,R_c, \qquad (1,\ b)$$

cu precizarea că aceste vîrfuri se plasează în secțiunea longitudinală a corpului. Relația (1, a) arată că este posibilă intrarea în curgere, în zonele vîrfurilor de EU, cu condiția ca frecvența pulsațiilor acestora (respectiv ale presiunii) să fie destul de mică. Relația (1, b) arată că, în acest caz, jocul încărcare-descărcare nu are loc cu parcurgerea unei bucle de histerezis, ci după o dreaptă (fig. 2) [4].

Mărimea $\sigma^* = \alpha\,\sigma_{2\,max}$ are semnificația unui EU *aparent*. Valoarea reală, $\sigma^*_{efectiv}$, *mai mică* decît σ^*, datorită evoluției curbei $\sigma - \varepsilon$ a materialului (fig. 2), este:

$$\sigma^*_{efectiv} = \alpha_\sigma\,\sigma_{2\,max}\ (\alpha_\sigma < \alpha;\ \sigma^*_{efectiv} > R_c). \qquad (2)$$

Valorii $\sigma^*_{efectiv}$ îi corespunde lungirea relativă:

$$\varepsilon^*_{efectiv} = \alpha_\varepsilon\,(\sigma_{2\,max}/E). \qquad (3)$$

Legătura dintre valoarea $\alpha\,(\sigma \leqslant R_c)$ și valorile α_σ și α_ε, pe de altă parte ($\sigma > R_c$), este dată de relația Neuber [3]:

$$\alpha^2 = \alpha_\sigma\,\alpha_\varepsilon. \qquad (4)$$

Recent, a fost propusă [5] o corectare a formulei, în vederea unei reflectări mai bune a rezultatelor experimentale:

$$\left(\frac{1 + {}^{el}\nu}{1 + {}^{pl}\nu}\right)^2 \alpha^2 = \alpha_\sigma\ \alpha_\varepsilon, \qquad (5)$$

unde ${}^{el}\nu = 0{,}3$ este valoarea coeficientului contracției transversale pentru domeniul elastic, iar ${}^{pl}\nu = 0{,}5$ — valoarea acestuia pentru domeniul elastoplastic (oțel).

Neglijarea acestei corecții, așa cum aceasta se face în cele ce urmează, duce la o oarecare supraevaluare a valorilor α_ε și / sau α_σ, la α cunoscut, ca în cazul de față.

Pe această bază se obține pentru oțeluri de categoria celor menționate aici [6]:

$$\left.\begin{aligned} \sigma^*_{efectiv} \cdot \varepsilon^*_{efectiv} &= \alpha^2\,(\sigma^2_{ref}/E); \\ \frac{\sigma^*_{efectiv}}{R_c} &= \frac{\varepsilon^*_{efectiv}}{\varepsilon_c} - 0{,}75\left(\frac{\varepsilon^*_{efectiv}}{\varepsilon_c} - 1\right) \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

unde $\sigma^*_{efectiv}$ este definit de relația (2), iar $\varepsilon^*_{efectiv}$ — de relația (3). Sistemul (6) este valabil cu restricțiile:

$$\left.\begin{aligned} \sigma^*_{efectiv} &\geqslant R_c \\ 1 \leqslant (\varepsilon^*_{efectiv}/\varepsilon_c) &\leqslant 3{,}5 \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

unde condiția (7_1) concordă cu cea formulată pentru relația (2), iar restricția (7_2) arată că ecuațiile sînt valabile pentru deformații remanente mici.

În sistemul (6) sînt cunoscute, în condițiile problemei, EU de referință $\sigma_{ref} = \sigma_{2\,max}$ (tabelul 1), de asemenea $\varepsilon_c = (R_c/E)$, unde R_c este dat în tabelul 2, ceea ce permite determinarea mărimilor:

σ_{max} respectiv $\alpha_\sigma = (\sigma^*_{efectiv}\,/\,\sigma_{2\,max})$;

ε_{max} respectiv $\alpha_\varepsilon = (\varepsilon^*_{efectiv}/\varepsilon_{2\,max})$.

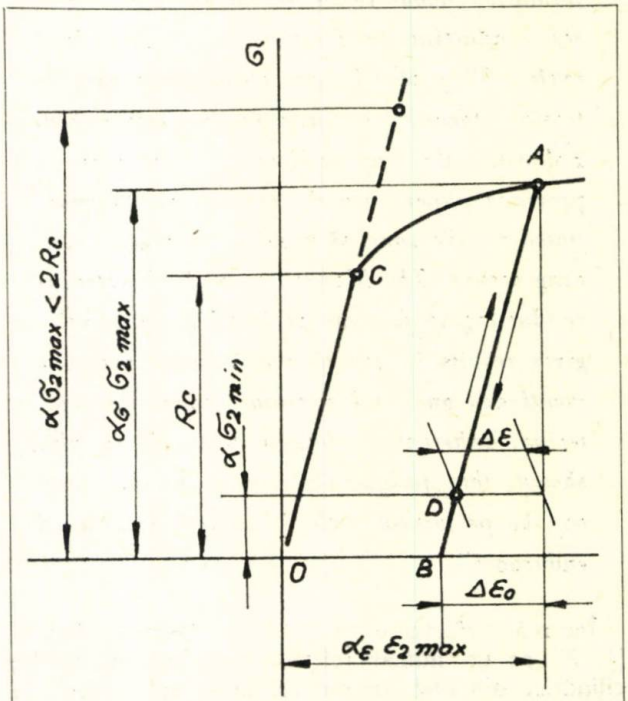


Fig. 2. Curba $\sigma - \varepsilon$ pentru punctele de solicitare maximă (zona racordului):
AB — linia de încărcare — descărcare ($AB \parallel OC$); OB — deformație remanentă la descărcare completă; $\Delta\varepsilon_0$ — dublul amplitudinii de variație a deformației la ciclu $\sigma_{2max} - 0$; $\Delta\varepsilon$ — dublul amplitudinii la ciclu $\sigma_{2max} - \sigma_{2min}$; $\varepsilon_{2max} = (\sigma_{2max}/E)$.

Tabelul 1

MODELE ÎNCERCATE: DIMENSIUNI * COEFICIENȚI DE CONCENTRARE, EFORTURI UNITARE [2]

Nr. crt.	Poz în [2]	D_m, mm	s, mm	d_m, mm	s_1, mm	Eforturi unit.,** MPa		α (val. max)
						σ_{2max}	σ_{2min}	
1	55	314	10	37	7	224	22	2,31
2	55	314	10	129	11	185	18	2,95
3	55	314	10	137,7	15,5	212	21	2,22
4	55	314	10	147,5	22	237	24	1,91
5	59	304	20	129	11	153	15	3,27
6	59	707	7	153	15,3	242	24	1,80
7	59	700	8,5	18,7	18,7	184	18	2,36
8	60	136,5	12,5	5,2	4,5	199	20	2,56

* $d_m/D_m \leqslant 0{,}5$; $s/D_m \leqslant 0{,}10$; $s_1/d_m \leqslant 0{,}15$; $s_1/s = 0{,}325 \ldots 2{,}230$

** Pentru $N_r = 100\,000$ cicluri pînă la rupere (membrană).

Tabelul 2

CARACTERISTICILE MATERIALULUI DE CONSTRUCȚIE [2]

	min	max.	med.
R_c, MPa	245	290	267,5
R, MPa	432	479	455
σ_5, %	38	28	33

Trebuie să fie satisfăcută și relația (4). Valorile α_σ și α_ε calculate pe această bază sînt înscrise în tabelul 3. În același tabel au fost înscrise și valorile $\sigma^*_{efectiv}$ [relația (2)].

Efortul unitar minim în zona de concentrare este:

$$\sigma^0_{efectiv} = \alpha \cdot \sigma_{2\,min} \tag{8}$$

și, corespunzător, deformația minimă a ciclului în zona de concentrare:

$$\varepsilon^0_{efectiv} = \alpha \cdot (\sigma_{2\,min}/E). \tag{9}$$

Pentru calculele ce urmează, se știe că $(\sigma_{2\,min}/\sigma_{2\,max}) = 0{,}1$ (tabelul 1), adică:

$$\varepsilon^0_{efectiv} = 0{,}1\ \alpha \cdot (\sigma_{2max}/E). \tag{9 bis}$$

Oboseala oligociclică

Determinările experimentale, respectiv valorile EU circumferențiale obținute prin extrapolare, se referă la 100 000 cicluri de sarcină. Situația corespunde limitei superioare a ceea ce se consideră domeniul OOC. Rezistența la OOC este condiționată de dublul amplitudinii deformațiilor [7]:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon^*_{efectiv} - \varepsilon^*_{efectiv} \tag{10}$$

Deoarece lucrurile se petrec ca și cum jocul deformațiilor pe ciclu s-ar desfășura în domeniul elastic (fig. 2), se consideră admisibil a se aplica stării plane de EU din zona concentratorului, ipoteza EU tangențiale maxime. Atunci:

$$(\Delta\varepsilon)_{ech} = \Delta\varepsilon, \tag{10 bis}$$

unde $\Delta\varepsilon$ este definit de relația (10), iar $(\Delta\varepsilon)_{ech}$ este deformația echivalentă corespunzînd stării compuse de EU. Ținînd seamă de relațiile (3), (9 bis) și (2), relația (lo bis), respectiv relația (10) ia forma:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\sigma_{2\,max}}{E}\left(\alpha_\varepsilon - \frac{\alpha}{10}\right). \tag{11}$$

Valorile $\Delta\varepsilon$ astfel calculate, de asemenea media lor, sînt înscrise în tabelul 3.

Tabelul 3

REZULTATELE CALCULELOR

Relația	(2)	(3)	Tabelul 1	(11)	(2)
Nr. crt.	α_σ	α_ε	α^*	$10^3\,\Delta\varepsilon$	α^* efect, MPa
1	1,74	3,10	2,31	3,055	38,90
2	2,10	4,15	2,95	3,390	39,0
3	1,66	2,95	2,22	2,740	35,10
4	1,46	2,50	1,91	2,610	34,50
5	2,44	4,40	3,27	3,020	38,0
6	1,38	2,33	1,80	2,480	33,50
7	1,92	2,91	2,36	2,700	35,40
8	1,88	3,50	2,56	3,900	37,0
Media	—	—	—	$2{,}89\ ^{+17{,}3\%}_{-14{,}2\%}$	$36{,}40\ ^{+10\%}_{-8\%}$

* Pe baza datelor experimentale.

Ca relaţie între valoarea $\Delta\varepsilon$ şi cea a numărului del cicluri pînă la rupere, N_r, în cazul OOC, se consideră cea a lui Manson [7—9]:

$$\Delta\varepsilon = \frac{3{,}5\ R}{E} N_r^{-0{,}12} + \left(\ln \frac{100}{100 - Z}\right)^{0{,}6} N_r^{-0{,}6}, \qquad (12)$$

unde Z este gîtuirea la rupere. Valorile rezistenţei la rupere sînt:

$$R_{max} = 479 \text{ MPa}; \quad R_{min} = 432 \text{ MPa}.$$

Ţinînd seamă de aceste valori, ca şi de cele ale lungirii la rupere (tabelul 2), se estimează $Z = 55\%$ ca valoare medie pentru materialele utilizate. Relaţia (12) arată că, la o amplitudine a deformaţiilor dată, valoarea N_r depinde de caracteristicile de rezistenţă-elasticitate (termenul I) şi de caracteristica reflectînd capacitatea de deformare plastică (termenul al II-lea). În tabelul 4 sînt redate valorile $\Delta\varepsilon$ care, potrivit relaţiei (12), ar trebui să ducă la ruperea

Tabelul 4

DEFORMAŢIA ÎN FUNCŢIE DE NUMĂRUL DE CICLURI*

Nr. cicluri	50 000	100 000	150 000	330 000
$10^3\ \Delta\varepsilon_{min}$	3,41	2,76	2,47	2,03
$10^3\ \Delta\varepsilon_{max}$	3,47	2,85	2,58	2,15
$10^3\ \Delta\varepsilon_{med}$	3,44	2,80	2,52	2,09

* Pe baza relaţiei (12)

modelelor executate din materialele specificate, la 50 000—330 000 cicluri. Valorile corespunzînd limitei superioare, respectiv celei inferioare a rezistenţei sînt indicate separat — diferenţa lor este de ordinul a 5%. Sînt indicate şi valorile medii, corespunzătoare.

Compararea valorilor $\Delta\varepsilon$ calculate pe baza datelor experimentale (tabelul 3) cu cele stabilite pe baza relaţiei (12) — tabelul 4 — arată următoarele:

1. Valoarea *medie* a amplitudinii deformaţiei din tabelul 3 (experiment) corespunde bine cu cea calculată pentru 100 000 cicluri, cu relaţia (12), din tabelul 4.

2. Valoarea *minimă* a amplitudinii deformaţiei modelelor (poz. 6 din tabelul 3), corespunde cu cea pentru $N_r = 150\,000$ cicluri din tabelul 4.

3. Valoarea *maximă* a amplitudinii deformaţiei (poz. 2 din tabelul 3) corespunde cu cea pentru $N_r = 50\,000$ din tabelul 4.

Rezultă că relaţia (12) reflectă *în medie* în mod corect constatările experimentale. Pe de altă parte, se regăseşte aici împrăştierea relativ importantă ($\pm 50\%$ în cazul de faţă) a rezultatelor pe care le dau încercările la oboseală. Recomandarea ca, la proiectare, să se considere drept număr admisibil de cicluri de funcţionare doar 30% din valoarea calculată pentru N_r (la temperaturi ce nu depăşesc nivelul $T_{fl} - 100$ K, unde T_{fl} este temperatura de fluaj în K a materialului *). Dacă este avută în vedere o durată de funcţionare antecalculată de 100 000 cicluri, trebuie calculat cu $N_r \approx 330\,000$ cicluri, ceea ce conduce la $\Delta\varepsilon_{admisibil} = 2{,}09 \times 10^{-3}$, cel mult. Seria modelelor utilizate ar putea fi recomandată pentru utilizare la cel mult 33 000 de cicluri, fiind asigurat un coeficient de siguranţă minim raportat la $N_{r\,calcul}$ de $C_{r\,minim} = (N_{r\,min}/N_{r\,calcul}) = 50\,000/33\,000) \approx 1{,}5$.

Rămîne deschisă problema efectului de scară.

Problema OOC examinată aici poate fi abordată şi în alt mod, şi anume pe calea EU maxime.

Se ştie că [10]:

$$\frac{\sigma_N}{\sigma_{-1}} = \left(\frac{N_B}{N_r}\right)^{1/m}, \qquad (13)$$

unde σ_N este rezistenţa la oboseală la numărul N_r de cicluri; σ_{-1} — rezistenţa la ciclu alternant simetric, policiclică şi N_B — numărul de cicluri de bază la acelaşi tip de oboseală (Wöhler). Relaţia este valabilă, evident, pentru $N_r < N_B$. Pentru cazul de faţă [10]:

$$N_B = 5 \times 10^6; \quad m = 9.$$

Fiind vorba despre întindere pulsatoare, se admite că relaţia (13) rămîne utilizabilă:

$$\frac{\sigma_{0N}}{\sigma_{0t}} = \left(\frac{N_B}{N_r}\right)^{1/m}, \qquad (13 \text{ bis})$$

unde indicele o se referă la ciclul pulsator, pentru care:

$$\sigma_{0t} = 1{,}54\ \sigma_{-1\,t}, \qquad (14)$$

indicele t marcînd „întindere".

La oţelurile cu R = 420 . .520 MPa, $\sigma_{-1t} = 145$ MPa [10], astfel încît, cu relaţia (14), urmează $\sigma_{0t} = 230$ MPa.

Se va calcula pentru ciclul pulsator ($0 \ldots \sigma_{2\,max}$), considerînd că efectul deplasării mediei amplitudinii la 0,5 $\sigma_{2\,max}$ de la 0,55 $\sigma_{2\,max}$, în cazul ciclului real ($0{,}1\ \sigma_{2\,max} \ldots \sigma_{2\,max}$), este neglijabil. Tabelul 5 cu-

Tabelul 5

EFORTURI UNITARE

Nr. cicluri	50 000	100 000	150 000	330 000
N_B/N_r) *	100	50	33,4	15,2
$(N_B/N_r)^{1/9}$	1,66	1,54	1,48	1,35
σ_{0N}, *MPa*	380	360	340	310
σ^*_{efect}, *MPa*	390	364	335	—

* $N_B = 5.10^6$

prinde valorile σ_{0N} calculate cu relaţia (13 bis) şi, pentru comparaţie, şi valorile $\sigma^*_{efectiv}$ obţinute anterior (tabelul 3), cu indicarea numărului de cicluri luate în consideraţie. Concordanţa dintre aceste rezultate este şi ea bună. Apare astfel posibilitatea ca, pentru domeniul OOC pulsatoare, rezistenţa recipientelor sub presiune să fie calculată şi pe baza relaţiei (13 bis), cu condiţia luării în consideraţie a concentrării de EU. Deoarece σ_{0N} reprezintă o rezistenţă de rupere, dimensionarea (proiectarea) trebuie făcută pentru EU admisibil:

$$\sigma_{0adm} = (\sigma_{0N}/c_{0N}), \qquad (15)$$

* Pentru calculul OOC în condiţii de fluaj, a se vedea [7].

unde, în sensul celor precizate cu privire la relaţia (12), pentru coeficientul de siguranţă $c_{0N} \approx 3$, dacă σ_{0N} este determinat pentru numărul efectiv de cicluri de sarcină pe durata de utilizare prevăzută.

Cu toate ipotezele simplificatoare ce stau la baza calculelor efectuate şi cu toate că, pentru caracteristicile de rezistenţă, s-au considerat valori medii, în parte din literatură, se constată că rezultatele obţinute în interpretarea datelor experimentale, pe cele două căi, se află în concordanţă şi confirmă şi indicaţiile cunoscute pentru proiectare. Pentru ca relaţiile (12) şi (13 bis) să poată fi aplicate, este necesară prealabila stabilire a coeficientului de concentrare a EU pentru forma constructivă ce se examinează.

Bibliografie

1. DECOCK, J. Fatigue tests on pressure vessels. Documentele „First internat. conference on pressure vessel technology", Olanda, 1969 (citat după [2]).
2. * * * Italsider: Dimensionamento dei tronchetti aplicati ai recipienti cilindrici sogetti a pressione interna, 1971.
3. RENERT, M.: Rev. Chimie, **33**, nr. 4, 1982, p. 379—382
4. RENERT, M.: Rev. Chimie, **29**, nr. 11, 1978, p. 85—87.
5. KÜHNAPFEL, K.-F. şi TROOST, A.: Konstruktion, **31**, nr. 5, 1979, p. 183—190.
6. RENERT, M.: Buletinul I.PB. nr. 4, 1981.
7. RENERT, M.: Bulet. ISCIR, nr. 4, 1978, p. 413—420.
8. MANSON, S. Exper. Mechanics, iulie 1965, p. 193—226 (citat după 9)
9. SCHIEFERSTEIN, U. şi WIEDEMANN, W.: Chemie Ing. Technik, **49**, nr. 9, 1977, p. 726—737.
10. NĂDĂŞAN, ST. ş.a. Oboseala metalelor. Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.

Intrat în redacţie: 29. X. 1981

recenzie

M. STRAT şi V. SPULBER: **Introducere în spectroscopia mediilor condensate.** Ed. tehnică, Bucureşti, 253 pag.

Studiile spectrale ale substanţelor în stare de vapori la presiuni mici, furnizează informaţii despre structura substanţelor şi a proceselor intramoleculare care au loc în condiţii în care substanţele se află într-o stare nesupusă perturbaţiilor exterioare.

La trecerea unei substanţe din stare de vapori în stare de soluţie proprietăţile spectrale ale substanţei sînt influenţate de forţele intermoleculare care se manifestă în acest caz. Spectrele unui compus în fază condensată (fază lichidă) sînt caracteristice nu numai pentru o moleculă izolată ci ele caracterizează ansamblul „moleculă plus mediu" (ambianţa moleculară).

Interacţiunile moleculare influenţează: practic, asupra tuturor caracteristicilor spectrale modificînd toţi parametrii benzilor spectrale (frecvenţele maximilor, forma, lărgimea, intensitatea etc.). Dacă se studiază aceste modificări se pot obţine informaţii preţioase asupra naturii şi caracterului interacţiunilor moleculare. De asemenea, pe baza rezultatelor obţinute se poate stabili structura substanţelor studiate. Cercetarea caracterului şi activităţii forţelor intermoleculare care acţionează în soluţii, precum şi evaluarea contribuţiei acestora la modificarea caracteristicilor spectrale ale moleculelor se face prin folosirea pe scară largă a metodelor spectroscopice. Complexitatea problemei constă în faptul că în asemenea sisteme se manifestă concomitent diferite forme de interacţiuni moleculare. Studii detaliate şi sistematice ale influenţei interacţiunilor moleculare asupra proprietăţilor spectrale ale moleculelor poliatomice în fază condensată s-au făcut în ultimele două decenii aşa încît în prezent, în literatura de specialitate, există un bogat material experimental şi teoretic despre spectrele moleculelor poliatomice în stare condensată.

Totuşi, stabilirea unor legităţi generale privind influenţa mediului asupra spectrelor moleculare complexe este încă dificilă, relaţiile cantitative stabilite sînt complicate şi conţin un număr mare de parametri empirici, fiind incomode pentru a fi aplicate în practică.

Ţinînd seama de cele expuse, cartea oferă o introducere în studiul interdependenţei dintre proprietăţile spectrale şi structura moleculelor poliatomice în fază condensată.

Cartea cuprinde 6 capitole. Capitolul 1 tratează determinarea structurii moleculare cu ajutorul spectrelor de vibraţie. Capitolul debutează cu o descriere detaliată a noţiunilor generale utilizate de analiza spectrală IR, şi anume: vibraţii normale, benzi caracteristice etc. continuînd cu o prezentare a grupelor atomice care au benzi caracteristice şi a vibraţiilor caracteristice a diferitelor clase de hidrocarburi şi funcţiuni organice. Capitolul 2 tratează direct metodele de analiză cantitativă cu ajutorul spectroscopiei moleculare şi principiile ce stau la baza acestora. În capitolul 3 se face o clasificare a diferitelor forme de interacţiuni intermoleculare care se manifestă în sistemele condensate şi a influenţei acestora. Capitolul 4 prezintă noţiuni introductive asupra stărilor electronice moleculare. În capitolul 5 se face analiza spectrelor electronice ale unor clase de compuşi organici şi anorganici, efectului diferiţilor substituenţi asupra deplasărilor benzilor electronice de absorbţie. Capitolul 6 tratează metodica obţinerii şi prelucrării spectrelor electronice de absorbţie şi de vibraţie, aparatura utilizată, condiţiile de înregistrare, procedeele de prelucrare a benzilor electronice în scopul determinării unor caracteristici spectrale ale moleculelor care urmează a fi studiate. Se analizează natura şi legităţile interacţiunilor intermoleculare cu ajutorul metodelor spectroscopiei electronice.

Lucrarea se remarcă prin ordinea judicioasă de expunere a materialului şi selecţionarea pertinentă a teoriilor şi aplicaţiilor.

Analizînd, în cadrul fiecărei grupe de probleme dezbătute, un bogat material bibliografic, cartea cuprinde numeroase tabele şi grafice demonstrative, precum şi calculele necesare, reprezentînd o sursă valoroasă de informare asupra structurii mediilor condensate.

ELISABETA MARCU

scurte comunicări

MINODORA LECA şi GABRIELA CIOROIANU

Stabilizarea amestecurilor din praf de cărbune şi păcură în vederea utilizării drept combustibil

În prezent locul cel mai important în producerea energiei electrice îl ocupă combustibilii petrolieri. Limitarea rezervelor de petrol şi ridicarea continuă a preţului acestuia a orientat cercetările spre utilizarea de combustibili care să asigure energia pe o perioadă lungă de timp. Rezervele de cărbuni sînt mult mai mari decît cele de petrol, dar transportul, stocarea şi manipularea lor sînt mult mai complicate. Pentru a elimina aceste inconveniente s-a studiat dispersarea cărbunelui fin pulverizat în apă sau într-un combustibil lichid. Suspensiile în apă au o putere calorică mai mică decît cele în combustibili lichizi, deci ultimele sînt de preferat.

În contextul crizei energetice provocată de creşterea rapidă a preţului petrolului şi a derivatelor sale, înlocuirea a 30–50% din păcura consumată în centralele termoelectrice sau în alte instalaţii de ardere cu praf de cărbune devine o problemă deosebit de actuală.

Încercări de a prepara amestecuri din praf de cărbune-combustibil lichid stabile au fost făcute încă din timpul primului război mondial, în laboratoarele Kodak [1], pentru a alimenta cazanele navelor. Un asemenea combustibil a fost ars pe USS gem. în 1918. Primul brevet american avînd acest subiect datează din 1921 [2]. Suspensiile de praf de cărbune în combustibili lichizi nu sînt însă stabile la stocare. După scurt timp, cărbunele, avînd densitatea mai mare, sedimentează, depunîndu-se în rezervorul de stocare, cu formarea unui sediment compact, foarte greu redispersabil.

În afara problemei stabilităţii, substituirea unei părţi din combustibilul lichid cu praf de cărbune creează şi alte dificultăţi, care pot fi împărţite în următoarele categorii:

a. Legate de obţinerea prafului de cărbune:

— consum energetic ridicat;
— pericol de explozie.

Acestea pot fi reduse, respectiv eliminate, prin măcinare umedă (în prezenţa combustibilului lichid).

b. Legate de transportul cărbunelui sub formă de pulbere. În locul transportului hidraulic al suspensiei apoase de praf de cărbune — practicat în Franţa şi Statele Unite ale Americii [3] — se transportă suspensia stabilizată în combustibil lichid, care poate fi transportată şi în rezervoare, fără pericol de sedimentare.

c. Legate de exploatare [1]:

— eroziune şi coroziune mai rapidă a ţevilor cazanului;
— depunerea de zgură pe ţevile cazanului şi acumularea considerabilă de cenuşă pe vatra arzătorului;
— eliminarea excesivă de particule şi gaze în atmosferă;
— uzarea mai rapidă a echipamentelor de ardere: pompe de transfer, duze de arzătoare, filtre;
— atomizarea incompletă şi, deci, arderea incompletă.

Cu toate dezavantajele amintite, utilizarea amestecurilor din praf de cărbune—păcură în locul cărbunelui are avantaje incontestabile:

a) puterea calorică a amestecului este mai mare decît a cărbunelui;

b) un combustibil lichid atomizabil este mai avantajos decît unul solid;

c) transportul şi manipularea amestecului sînt mai uşoare decît ale cărbunelui solid;

d) se pot utiliza echipamentele de ardere pentru păcură, care, în unele cazuri, necesită doar mici modificări.

În continuare va fi tratată doar stabilitatea amestecurilor din praf de cărbune—păcură.

Se cunosc următoarele metode de a îmbunătăţi stabilitatea amestecurilor din praf de cărbune şi combustibili lichizi: Aducerea cărbunelui la dimensiuni coloidale înainte de a fi introdus în combustibilul lichid [4], sau măcinarea uscată pînă la un diametru de 150 μ, urmată de măcinarea umedă pînă la ~5 μ [5]. Toate particulele de cărbune sînt suficient de mici pentru a trece prin sita de 44 μ, iar 50% au dimensiune sub 10 μ. Într-un asemenea caz, mişcarea browniană este suficientă pentru a menţine toate particulele în suspensie. Metoda nu este economică din cauza preţului ridicat al unei asemenea măcinări.

Adăugarea de produse de la distileriile de cărbune, cum ar fi gudroanele sau fracţiunile medii, şi supunerea amestecului unui tratament termic special [6]. Procedeul este foarte scump.

Utilizarea de umpluturi, ca: pastă de celuloză, deşeuri de la fabricile de amidon, făină de grîu sau porumb, argilă [7]; viscozitatea amestecurilor devine prea mare.

Folosirea emulgatorilor [8], care necesită introducerea unor cantităţi mari de apă, ce reduc puterea calorică şi măresc coroziunea echipamentelor de ardere. În plus, prin încălzire sau agitare mecanică, emulsiile se sparg. O asemenea metodă este utilizată pentru stabilizarea suspensiilor care conţin puţin cărbune.

Utilizarea aditivilor de îngroşare sau gelifiere, ca: săpunuri, cazeină, cauciuc pentru gelifierea combustibilului lichid [9]. Agenţii de gelifiere măresc foarte mult viscozitatea amestecului, reducînd astfel numărul de utilizări.

Stabilizarea sterică cu substanţe tensioactive este întîlnită într-o serie de brevete [1,6,8,10–12]. Pe lîngă stabilitate satisfăcătoare, amestecurile stabilizate cu substanţe tensioactive prezintă şi avantajul păstrării fluidităţii.

Este de dorit ca amestecul să fie tratat sau modificat pentru a îmbunătăţi stabilitatea şi a păstra domeniile de utilizare a combustibililor lichizi, fără a fi necesară o măcinare suplimentară sau o îngroşare completă a amestecului şi transformarea în pastă. Amestecul trebuie să posede proprietăţi reologice optime, pentru a da o suspensie stabilă care să-şi păstreze proprietăţile de uşurinţă de pompare şi ardere.

Din cele menţionate rezultă că cea mai convenabilă metodă este stabilizarea sterică cu substanţe tensioactive.

Realizarea stabilizării sterice a suspensiilor în mediu neapos ridică probleme mult mai mari decît în mediu apos, cu atît mai mult cu cît polaritatea fazei disperse şi a mediului de dispersie sînt mai apropiate.

În alegerea aditivilor mai trebuie ţinut seamă ca surfactanţii să fie eficienţi la concentraţii relativ mici, iar costul să fie scăzut, astfel încît costul măcinării, aditivului şi amestecării să fie mai mic sau egal cu al păcurii înlocuite. Chiar şi în cazul unor costuri egale, metoda rămîne avantajoasă, deoarece păcura devine disponibilă pentru utilizarea în alte scopuri.

Catedra de chimie fizică şi tehnologie electrochimică a Institutului politehnic-Bucureşti, în colaborare cu ICEMENERG a realizat asemenea amestecuri stabile din praf de cărbune şi păcură, care au fost arse în arzătorul unui cazan de abur construit pentru arderea păcurii, conducînd la rezultate foarte bune. Stabilitatea amestecurilor a fost testată atît în laborator, cît şi în rezervorul de stocare.

Bibliografiie

1. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 101.293, 1978.
2. * * * Brevet S.U.A. nr. 1, 390,288, 1921.
3. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 171,951, 1979.
4. * * * Brevet S.U.A. nr. 2, 118,477, 1944.
5. * * * Brevet S.U.A. nr. 2, 231,513, 1945.
6. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 130,401, 1978.
7. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 147,519, 1979.
8. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 090,853, 1978.
9. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 130,301, 1978.
10. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 177,039, 1979.
11. * * * Brevet Franţa nr. 2. 388.040, 1978.
12. * * * Brevet S.U.A. nr. 4, 171,957, 1979.

Intrat în redacţie: 15.II.1982

Dr. chim. MINODORA LECA, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice.
Chim. GABRIELA CIOROIANU, Institutul de cercetări şi modernizări energetice — Bucureşti.

IOSIF LINGVAI şi MIHAI SCÂRLETE

Contactarea ohmică a plachetelor de siliciu dublu dopate prin difuziune

Influenţa tratamentului cu soluţie de KOH

În cadrul procesului de fabricare a dispozitivelor semiconductoare prin tehnologia planară, o operaţie importantă este realizarea contactelor ohmice (contactarea), constînd în depunerea pe suprafaţa plachetelor semiconductoare a unui strat metalic ce nu modifică concentraţia şi distribuţia purtătorilor de sarcină minoritari din semiconductor [1].

Una dintre metodele de contactare des folosită în industria de dispozitive semiconductoare este reducerea chimică controlată. Depuneri controlate de straturi subţiri prin reducere chimică pot da metalele: Au Ag, Cr, Ni, Co, Cu, Sb, As, Pd, Fe [2].

Dintre aceste metale, pentru industria de dispozitive semiconductoare, în special la fabricaţia diodelor redresoare, o importanţă deosebită prezintă depunerea unor straturi de $1 \div 4\mu$ de nichel pe plachetele de siliciu difuzate cu dopant de tip N pe o faţă şi de tip *P* pe faţa opusă.

Proprietăţile electrice (rezistenţa de contact), mecanice (aderenţa) şi reproductibilitatea depunerii de Ni pe plachetele de siliciu dublu dopate sînt puternic dependente de modul de pregătire a suprafeţei, cuprinzînd mai multe etape:

1. Îndepărtarea produselor de reacţie (sticle boro şi fosforosilicioase) formate în timpul dopării prin difuziune şi a altor eventuale impurităţi ce pot apărea în timpul diverselor manipulări. Acest lucru se poate realiza prin corodare chimică [3], sablare cu alumină şi, mai nou, prin dizolvare anodică [4].

2. Activarea suprafeţei (formarea germenilor activi). Acest lucru se poate realiza printr-un tratament în soluţii acide de $PdCl_2$ [5], $SnCl_2$ [6] sau KOH [7].

Prin experimentele realizate s-a urmărit studiul mecanismului depunerii unui strat de nichel prin reducere chimică, pe plachete de siliciu dublu difuzate şi activate cu KOH.

Partea experimentală

Au fost nichelate plachete de siliciu de tip *P* cu rezistivitatea de $100 \div 300\ \Omega$cm, cu grosimea de $230 \div 290\ \mu$m şi diametrul de ⌀ 50 mm, difuzate termic pe o parte cu bor circa 50 μm (faţa p^+) şi pe cealaltă cu fosfor circa 55 μm (faţa n^+). Produsele de reacţie rezultate în urma difuziei termice au fost îndepărtate prin dizolvare anodică [4]. Activarea suprafeţei s-a făcut cu soluţii de KOH de diferite concentraţii, timp de 45 s, iar depunerea de nichel dintr-o baie Kanigen conţinînd (în g/l): $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30; NaH_2PO_2 10; citrat de amoniu $C_6H_{14}O_7N_2$ 64,35; NH_4Cl 19,75; NH_3 (sol. 28%) 90,27. S-a lucrat la o temperatură de $96 \div 98$°C şi o încărcare specifică de 1 cm² siliciu/1 cm³ soluţie.

Pentru evaluarea rezultatelor, s-au făcut în paralel, pe acelaşi suport, depuneri — standard de Ni prin activare cu soluţie de $PdCl_2$.

În condiţiile arătate au loc reacţiile [8] de depunere a nichelului (1) şi (2):

$$3HO^- + H_2PO_2^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \quad (1)$$

$E_0 = 1{,}65$ V [9]

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni \quad (2)$$

$E_0 = 0{,}25$V [9]

respectiv reacţia globală:

$$H_2PO_2^- + 3HO^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + 2H_2O + Ni \quad (3)$$

Totodată, se codepune fosfor, conform reacţiilor (1) şi (4).

$$H_2PO_2^- + e^- \rightleftharpoons 2HO^- + P \quad (4)$$

$E_0 = 0{,}95$V [9]

respectiv, reacţia globală:

$$3H_2PO_2^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + HO^- + 2H_2O + 2P \quad (5)$$

În lucrare au fost urmărite pentru depozitul de nichel: aderenţa (fig. 1), masa şi conţinutul în fosfor (tabelul 1), la concentraţii în KOH ale soluţiei de activare cuprinse între 20 şi 50%, viteza totală de depunere pe plachete activate în KOH — 37,5% — comparativ cu viteza totală de depunere pe plachete prelucrate, conform procesului-standard cu $PdCl_2$ (fig. 2) şi vitezele parţiale de depunere pe feţele dopate diferit (N^+ şi P^+), la plachete de siliciu activate cu o soluţie KOH 37,5% (fig. 3).

Aderenţa a fost determinată prin măsurarea forţei de smulgere, masa şi vitezele de depunere — gravimetric, iar conţinutul în fosfor — prin măsurarea pierderii în greutate a depozitului după un tratament termic la 790° în atmosferă de azot + hidrogen (9 : 1/ volume).

Mecanismul activării suprafeţei siliciului cu KOH

Fiind cunoscute efectele catalitice ce apar la interfaţa nichel—hidrogen, se propune un mecanism, în care rolul de catalizator

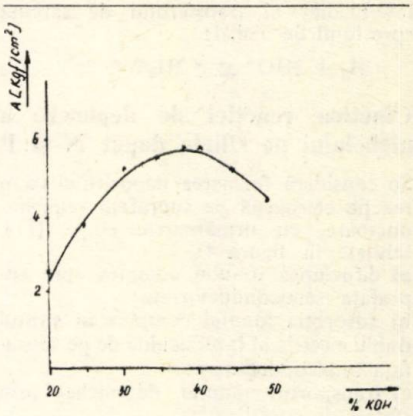


Fig. 1. Influenţa concentraţiei soluţiei de activare cu KOH asupra aderenţei stratului de contactare.

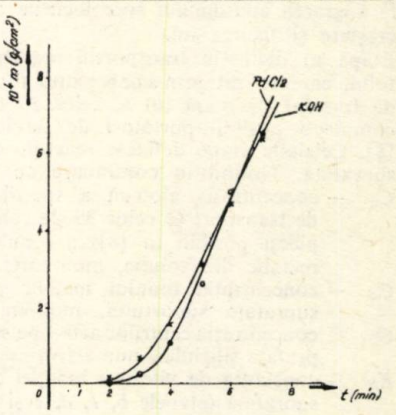


Fig. 2. Vitezele de depunere a stratului de contactare după activarea cu $PdCl_2$ şi cu KOH.

al formării centrilor activi, necesari amorsării depunerii, de concentraţia C_{Si}, sînt adatomii de hidrogen rezultaţi din reacţiile (6) şi (7), care au loc în soluţia de activare.

$$Si + 6HO^- \rightleftharpoons H_2SiO_4^{2-} + 2H_2O + 4e^- \quad (6)$$

$\Delta G° = -159{,}59$ kcal [10]

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \quad (7)$$

Hidrogenul astfel obţinut în timpul activării, în mediul de lucru puternic

Tabelul 1

VARIAŢIA MASEI DEPOZITULUI ŞI PROCENTULUI DE FOSFOR CODEPUS CU CONCENTRAŢIA KOH

	Concentraţia KOH						
	20	25	30	35	37,5	40	50
Masă depusă, 10^4 g/cm²	6,46	6,51	6,69	6,81	6,89	6,85	6,72
Fosfor codepus, %	7,8	8	8	8,1	8,3	8,5	8,5

Ing. IOSIF LINGVAI, Întreprinderea de piese radio şi semiconductori — Bucureşti

Student MIHAI SCÂRLETE, Institutul politehnic — Bucureşti.

alcalin al băii de depunere, reacţionează (8), punînd în libertate un electron, ce creează pe suprafaţa de lucru o densitate electronică sporită în banda de conducţie a semiconductorului-suport — intermediar al transferului de sarcină spre ionii de nichel:

$$H_2 + 2HO^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^- \quad (8)$$

Cinetica reacţiei de depunere a nichelului pe siliciu dopat N şi P

Se consideră formarea depozitului ca o reacţie eterogenă pe suprafaţa semiconductoare, cu următoarele etape [11], schiţate în figura 4:

a) difuziunea ionului complex spre suprafaţa semiconductorului;
b) adsorbţia ionului complex în stratul dublu electric al fazei lichide de pe suprafaţa semiconductoare;
c) transportul ionului de nichel prin sferele de coordinaţie;
d) transferul electrochimic [12, 13] de sarcină (neutralizarea);
e) adsorbţia adatomului (produsul primar al transferului de sarcină) pe suport;
f) migrarea adatomului spre locurile de creştere şi fixarea lui.

Etapa a) defineşte transportul reactantului, caracterizat prin coeficientul total de transfer de masă (h) al celor 39 de complecşi posibili purtători de sarcină [8]. Celelalte etape definesc reacţiile de suprafaţă. Notînd în continuare cu:

C_0 — concentraţia globală a speciilor de transport (a celor 39 de complecşi posibili în [8]) a ionului metalic din soluţie, moli/cm³;
C_S — concentraţia ionului metalic pe suprafaţa suportului, moli/cm²;
C_{Si} — concentraţia centrilor activi pe suprafaţa siliciului, număr/N_A cm²:
K_S — constanta de viteză a reacţiei de suprafaţă (etapele b, c, d, e şi f) înainte de formarea unui strat monoatomic de nichel pe siliciu (faza I — Ni/Si);
K'_S — constanta de viteză a reacţiei de suprafaţă după formarea unui strat monoatomic de nichel (faza II Ni/Ni);
N — numărul de atomi de nichel dintr-un cm³.

Se obţine viteza de depunere a Ni pe Si (faza I), respectiv a Ni/Ni (faza II) exprimată prin relaţiile:

$$V_I = \frac{C_0}{N} \cdot \frac{K_S\, h\, C_{Si}}{K_S\, C_{Si} + h} \quad (9)$$

$$V_{II} = \frac{C_0}{N} \cdot \frac{K'_S\, h}{K'_S + h} \quad (10)$$

În relaţia (10) se consideră concentraţia centrilor activi de pe stratul monoatomic

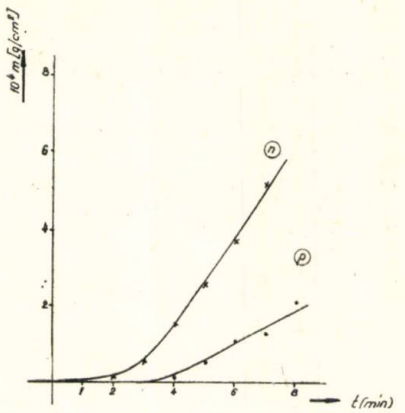


Fig. 3. Vitezele de depunere a stratului de contactare pe suprafeţe dopate P* şi N*.

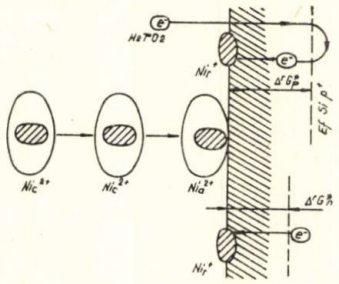


Fig. 4. Mecanismul electrochimic al depunerii stratului de contactare.

de nichel constantă şi se include în K'_S. Dependenţa lui h, K_S şi K'_S de temperatură este definită de o relaţie de tip Arrhenius, în care intervin energiile de activare a proceselor respective. Întrucît E_{K_S} şi $E_{K'_S}$ sînt mult mai mari decît E_h, rezultă că:

— la temperaturi mari depunerea este controlată de difuziune;
— la temperaturi mici depunerea este controlată de reacţiile de suprafaţă.

În domeniul de temperaturi experimentate (95 : 98°C), viteza de depunere nu a fost influenţată de agitaţie, deci depunerea este controlată de reacţiile de suprafaţă, în special de transferul de sarcină [12, 13], deci, mecanismul depunerii este electrochimic.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Analizînd valorile din figura 1 rezultă că, în condiţiile concrete de lucru, aderenţa depozitului de nichel este maximă pentru plachetele tratate în prealabil intr-o soluţie de 37,5% KOH, concentraţie ce corespunde mobilităţii maxime a ionului hidroxil [15]. Influenţa puternică a concentraţiei soluţiei de KOH asupra aderenţei şi faptul că masa totală a depozitului de Ni este influenţată foarte puţin de tratamentul în KOH (tabelul 1) demonstrează faptul că activarea intervine numai în faza I a depunerii (Ni/Si).

Din panta curbelor din figura 2, în diferite puncte, rezultă constantele de viteză pentru depunerile chimice de nichel, pe plachete de siliciu activate cu KOH soluţie 37,5% şi $PdCl_2$, atît în faza I (formarea unui strat monoatomic Ni/Si), cît şi în faza a II-a (Ni/Ni).

Valorile din figura 3 arată că, în aceleaşi condiţii de activare şi de depunere. viteza depunerii este mai mare pe faţa N. Acest lucru se explică prin energie de activare mai mică pe faţa N, lucru ce se datoreşte creşterii nivelului Fermi din semiconductor, prin dopare cu impurităţi donoare (tip N).

Concluzii

1. Aderenţa depozitului format prin reducerea chimică a nichelului pe siliciu semiconductor, activat în soluţii de KOH, este maximă la concentraţia de 37,5% a soluţiei de KOH.
2. În condiţiile experimentate, în depozitul de nichel este inclus şi 7—9% fosfor.
3. Mecanismul depunerii nichelului este electrochimic, etapa determinată de viteză fiind reacţiile de suprafaţă.
4. Depunerea de nichel este preferenţială şi are loc cu viteză mai mare pe faţa N a plachetei de siliciu.
5. Prin activare cu soluţie de KOH 37,5% se pot obţine depozite de Ni pe siliciu dublu dopat, comparabile cu cele obţinute în urma activării cu $PdCl_2$.

Bibliografie

1. KIREEV P.S., ,,Fizica semiconductorilor'' Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1977, p. 656
2. BLUM-LAZĂR, L., GEANĂ, D., Rev. Chimie nr. 10, 1971
3. PLANGER, L., J. Electrochem Soc. nr. 10, 1973, p. 120 p. 1428
4. LINGVAY, I. Brevet R.S.R. 66653, 1975.
5. LANDO, D., ,,Selectively depositing a metal on a surface of a substrate'' U.S. 3776117/212.
6. MENARD, A. ,,Le nickel chimique'' Galvanoorgano 76/470 p. 962—966
7. * * * Volker, Bischoff Patent R.D.G. 83498, 1970
8. DANEŞ, F. Comunicare la sesiunea ştiinţifică a S.N. Ch. Buc. 978
9. * * * Manualul inginerului chimist Ed. tehnică vol. II. 1951, p. 1 777.
10. * * * Manualul inginerului chimist Ed. tehnică, Buc. vol. II. 1951, p. 1 781.
11. ERDEY GRUZ, T. ,,Elektrodfolyamatok kinelikaja, Akad Kiado, Budapesta 1969, p. 19—21
12. VASKELIS, A. şi KLIMANTAVICINTE, G. Liet. R.S.R. Mosklu Akad. ser B/1976 (5) p. 15—24.
13. SADAKOV, G. A. şi SLEPENKOVA, Z. K, ,,Elektrohimya'' nr. 2 (1) 1976 p. 12—22.
14. ONICIU, L. ,,Chimie fizică'' Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977, p. 284.
15. NENIŢESCU, C. D., ,,Chimia generală'' Ed. tehnică Bucureşti, 1963, p. 676.

Intrat în redacţie: 23. X. 1980

ALEXANDRU NACU şi DIDINA NACU

Separarea şi concentrarea paladiului prin extracţie cu ajutorul *p*-fenetididei acidului 1-mercaptopropionic

Odată cu creşterea cerinţelor industriei de a folosi din ce în ce mai mult metalele platinice, determinarea, separarea şi concentrarea acestora din diferite materiale de interes tehnic prezintă o importanţă deosebită.

În această lucrare se propune studiul separării prin extracţie a unor concentraţii mici de paladiu în vederea concentrării lui din unele materiale de interes tehnic. În cîteva lucrări anterioare [1—6] s-a arătat posibilitatea folosirii unor anilide

Dr. chim. ALEXANDRU NACU şi chim. DIDINA NACU, Institutul politehnic — Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

ale acizilor tioglicolic 1-şi 2-mercaptopropionici pentru determinarea spectrofotometrică a paladiului şi a altor elemente. Compuşii ce-i formează Pd(II) cu *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic au fost caracterizaţi prin studiul echilibrului fizico-chimic în soluţie şi calculul constantelor respective [3—4]. Domeniul optim de formare al complexului de paladiu cu reactivul cercetat se situează în mediu acid 0,1—2,0 NHCl, iar domeniul optim de extracţie al complexului în cloroform se situează tot în acest domeniu, spre deosebire de alte metode platinice care, fie că nu formează combinaţii în aceste condiţii, fie că nu se extrag [4]. În tabelul 1 sînt trecute principalele caracteristici ale reactivului şi ale complexului acestuia cu ionii de Pd(II).

Avîndu-se în vedere aceste date autorii şi-au propus să studieze detaliat extracţia complexului de Pd, în vederea găsirii condiţiilor optime de separare şi concentrare.

Metoda de lucru. Soluţiile sărurilor de paladiu şi ale altor metale (5 ml) conţinînd o cantitate determinată de acid mineral (acid clorhidric sau sulfuric) se agită timp de două minute cu un volum egal de soluţie în cloroform a reactivului de diferite concentraţii. Cele două faze se separă analizîndu-se metalul, fie prin metoda spectroscopiei de absorbţie atomică, fie prin metode spectrofotometrice. Reactivul, *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic, a fost sintetizat prin condensarea *p*-fenetididei cu acid 1-mercaptopropionic, după o metodă descrisă în lucrarea [4]. Metalele s-au utilizat sub formă de cloruri sau sulfaţi în mediu de acid, clorhidric sau sulfuric, concentraţiile înainte de extracţie fiind cuprinse între 10^{-5} —10^{-6} ioni-g/l.

distribuţie (D) creşte odată cu mărirea concentraţiei reactivului; la concentraţii mai mici de 0,01 M extracţia se diminuează. La folosirea unei soluţii cloroformice de 0,01 M reactiv, mărirea concentraţiei Pd în soluţia iniţială conduce la micşorarea raportului de distribuţie (fig. 2).

Extracţia Pd (II) în funcţie de concentraţia acidului. Extracţia complexului de paladiu în funcţie de natura şi concentraţia acidului este reprezentată în figura 3. Extracţia se desfăşoară practic total la folosirea acidului clorhidric sau sulfuric, intervalul optim de extracţie fiind între 0,5—3 N HCl sau H_2SO_4.

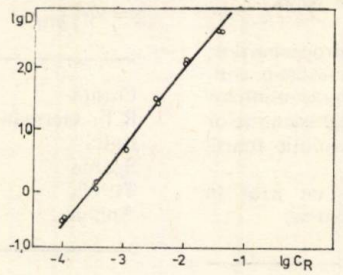


Fig. 1. Coeficientul de extracţie a complexului de paladiu, în funcţie de concentraţia reactivului în cloroform.

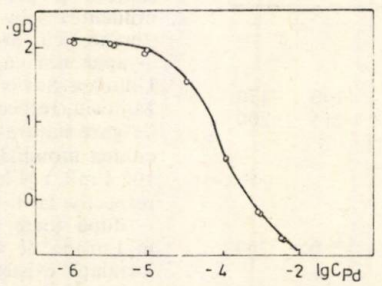


Fig. 2. Coeficientul de extracţie a complexului de paladiu în funcţie de concentraţia paladiului.

Extracţia altor elemente. În condiţiile stabilite pentru extracţia paladiului, s-a cercetat şi extracţia altor elemente. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelul 2.

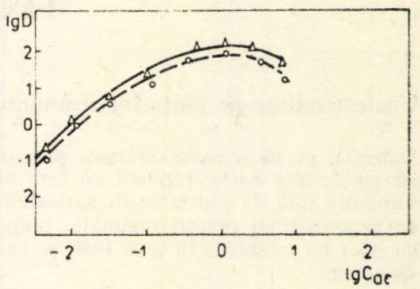
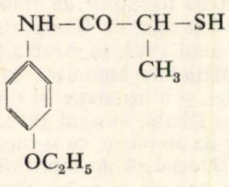
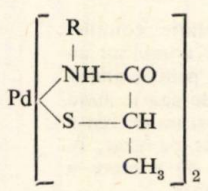


Fig. 3. Coeficientul de extracţie a complexului de paladiu în funcţie de natura şi concentraţia acidului: Δ—HCl, o—H_2SO_4

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE *p*-FENETIDIDEI ACIDULUI 1-MERCAPTOPROPIONIC ŞI COMPLEXULUI CU Pd(II)

Caracteristici	Reactiv	Complex
Structura		
λ max. (cloroform), nm	245	405
Coeficientul molar de absorbţie	—	15 800
Domeniul de formare şi extracţie	—	0,1—3 N(HCl)
Constanta de formare	—	2.10^7

R = —C_6H_4—OC_2H_5

Tabelul 2

EXTRACŢIA UNOR METALE ÎN SOLUŢIE CLOROFORMICĂ 0,02 M REACTIV, MEDIU DE HCl 2 M, COMPARATIV CU EXTRACŢIA Pd

Metal	D	Metal	D
Pd(II)	10^2	Co(II)	0,003
Pt(IV)	0,01	Ni(II)	0,003
Ir(III)	0,01	Mo(VI)	3,50
Os(IV)	0,01	Cu(II)	1,80
Ru(IV)	0,01	Al(III)	0,001
Ti(IV)	0,001	Cr(III)	0,001
Bi(III)	2,90	Mn(II)	0,002

Se observă că în timp ce Pd (II) se extrage practic total celelalte elemente platinice, precum şi Co(II), Ni(II), Ti(IV), Al (III), Cr (III), Mn (II) practic nu se extrag, putîndu-se separa şi concentra, în, acest mod, paladiul din soluţii diluate.

Concluzii

S-a cercetat separarea prin extracţie a complexului Pd(II) cu *p*-fenetidida acidului l-mercaptopropionic. S-au stabilit condiţiile optime de extracţie şi separarea pe această cale a Pd de alte metale.

Bibliografie

1. NACU, AL., NACU, D., An. şt. Univ. Iaşi, sect. I, chimie, **18**, 1968, p. 26.
2. NACU, AL. NACU, D., Idem, **13**, 1967, p. 29.
3. NACU, AL., NACU, D., Idem, **20**, 1974, p. 19.
4. BUSEV, A. I., NACU, AL., J. Analit. Himii, 19, nr. 4, 1964, p. 475.
5. NACU, AL., NACU, D., Rev. Chim. **28**, nr. **11**, 1977, p. 1091.
6. BUSEV, A. J. şi NACU, AL., J. Analit. Him. **18**, 1963, p. 1233.

Intrat în redacţie: 6. I. 1981

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele tendințe pe piața îngrășămintelor cu azot

Datorită, pe de o parte, creșterii prețurilor hidrocarburilor, iar pe de altă parte, reținerii pe care au manifestat-o consumatorii față de utilizarea în agricultură a îngrășămintelor cu azot care au prețuri majorate, prețurile îngrășămintelor cu azot au cunoscut în anii 1980 și 1981 o evoluție foarte sinuoasă.

Evoluția prețurilor principalelor îngrășăminte cu azot în perioada 1980—1981, în dolari/t, este următoarea:

	1980			1981		
	april.	aug.	dec.	febr.	iul.	sept.
Amoniac						
Europa de vest (caf.)	150	130	135	186	190	170
S.U.A. (fob.)	178	176	170	225	215	200
Uree						
Orientul Mijlociu (fob însăcuită)	223	235	260	270	260	200
S.U.A. (fob, vrac)	180	190	155	200	175	165
Sulfat de amoniu						
Europa de vest, (fob, vrac)	88	97	100	103	95	90
S.U.A. (fob, vrac)	78	87	90	94	90	86
Îngrășăminte complexe						
15—15—15 Europa de vest (fob, însăcuite)	235	215	220	215	178	168

Din examinarea acestor cifre rezultă o evoluție complet necorelată a prețurilor ureei și îngrășămintelor complexe cu cea a prețului amoniacului folosit ca materie primă, variațiile mari de prețuri în perioade de timp atît de scurte fiind determinate, în principal, de evoluția cererilor, și nu de cea a costurilor. În orice caz, la toate îngrășămintele cu azot, în trimestrul IV/1981 s-a manifestat o tendință de scădere a prețurilor, dictată de conjunctură, și nu de costuri.

De exemplu, în S.U.A. prețul amoniacului pentru export în condiția fob în zona golfului a scăzut de la 190—195 $/t, în iulie 1981, la 180 $/t, în agust și, respectiv, sub 170 $/t în luna octombrie.

În aceste condiții o prognoză realistă asupra evoluției prețurilor îngrășămintelor cu azot și, în principal, ale amoniacului pentru anul 1982 implică o cunoaștere cît mai exactă a balanței producției—consum pe întregul an 1982.

În acest sens, specialiștii revistei Nitrogen au analizat evoluția consumului de îngrășăminte cu azot în anii 1979/80 și 1980/81 în cîteva țări mari consumatoare și au ajuns la următoarele date (în mii t azot):

Reiese că indicele mediu de creștere pe ansamblul acestor țări este de +1%. Dacă acest indice se extrapolează la consumul mondial, el nu depășește 1%. Fără să apară ca o variantă pesimistă, indicele de creștere al consumului de azot în anul 1981/82 este apreciat tot la 1% din următoarele motive:

Țara	*1979/80*	*1980/81*	*Creșteri, %*
Franța	2 135	2 090	−2
R.F. Germania	1 498	1 551	+4
Italia	1 128	1 150	+2
Spania	908	985	+8
Turcia	726	713	−2
Anglia	3 644	3 724	+2

— prognoza evoluției țărilor capitaliste în anul 1982 este sumbră și procesul de stagnare a economiei acestor țări influențează în mod direct și evoluția consumului de îngrășăminte cu azot,

— apar noi capacități de producție destinate exportului în Uniunea Sovietică, Mexic, Venezuela și în țările Orientului Mijlociu, respectiv în țări ce dispun de importante zăcăminte de gaze naturale ieftine. Ca urmare, se apreciază că capacitatea mondială de producție a amoniacului va spori de la 102,4 mil. t N în anul 1980/81 la 108,2 mil. t N în anul 1981/82, respectiv la 1 iulie 1982;

— după toate aparențele, prețul gazelor naturale va crește în Europa de vest și în S.U.A. în acest an, așa încît unele instalații existente în aceste țări vor deveni necompetitive, și vor fi trecute în rezervă, recurgîndu-se la importul de amoniac sau chiar de îngrășăminte din țări care dispun de zăcăminte mari de gaze naturale și unde costul extracției este minim.

În ceea ce privește țările din zona Golfului Persic, după anul 1983, vor intra în funcțiune noi capacități de producție pentru amoniac și uree, care vor spori capacitatea totală de producție a amoniacului de la 2,7 mil. t N/an în anul 1981 la 4,3 mil. t N/an, iar cea de uree de la 1,9 mil. t N/an în 1981, la 2,7 mil. t N/an.

La mijlocul acestui an, Iordania va deveni cel mai mare exportator de fosfat diamonic din Orientul Mijlociu, prin punerea în funcțiune a două instalații de cîte 1150 t/zi fosfat monoamonic și diamonic, construite cu ajutorul unor firme franceze, și a unei instalații de 105 000 t/an acid fosforic, construită cu ajutorul companiei japoneze Mitsubishi. Pentru producerea fosfaților de amoniu, amoniacul necesar, la nivel de 168 000 t/an, va fi importat din Kuweit.

Tot în anul 1982, în Arabia Saudită vor fi puse în funcțiune o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 1000 t/zi, și o instalație de uree, cu o capacitate de 1600 t/an. La Abu Dhabi, în anul 1983, se va pune în funcțiune o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 272 000 t N/an. Procedeul de fabricație a amoniacului este Haldor Topsoe, iar cel al ureei, Stamicarbon. Construcția acestora, evaluată la 300 mil. dolari, este realizată cu ajutorul firmei japoneze Chiyoda. În viitorul apropiat se întrevede construirea unei alte instalații de amoniac de 1000 t/zi, a cărei producție se prevede a fi exportată integral.

În Kuweit se prevede construirea unei noi instalații de amoniac, cu o capacitate de producție de 1000 t/zi, cu concursul unor firme italiene, folosind procedeul Haldor Topsoe. Prin punerea în funcțiune a acestei instalații (prevăzută pentru primul semestru al anului 1984), capacitatea totală de producție de amoniac din Kuweit va atinge 815 000 t N/an.

În Bahrein, se prevede construirea unei instalații de 100 t/zi amoniac și a unei instalații similare de metanol, cu concursul firmei vest-germane Uhde. Aceste instalații urmează a fi puse în funcțiune în anii 1984—85, producția acestora fiind integral destinată exportului.

În Iran se prevede terminarea complexului de îngrăşăminte chimice de la Shiraz şi, respectiv, punerea în funcţiune în cursul anului 1983 a unei instalaţii de amoniac cu o capacitate de producţie de 326 000 t N/an, a unei instalaţii de uree cu o capacitate de producţie de 228 000 t N/an, a unei instalaţii de acid azotic de 198 000 t/an şi a unei instalaţii de azotat de amoniu de 84 000 t N/an.
În Irak se prevede punerea în funcţiune în anul 1983 a două instalaţii de fosfat de amoniu, cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an fiecare.
Omanul preconizează şi el construirea unei instalaţii de amoniac de 272 000 t N/an.
Producţia de îngrăşăminte cu azot ce va fi realizată în noile instalaţii din ţările Orientului Mijlociu este destinată integral exportului. De altfel, exportul de îngrăşăminte cu azot din zona Golfului Persic datează din deceniul trecut. Astfel, faţă de un export total de 350 000 t N/an în 1975, acesta a crescut anual, în mod continuu, atingînd în anul 1980 aproximativ 1 mil. t N.
Dezvoltarea producţiei şi a exportului de îngrăşăminte cu azot al ţărilor din Golful Persic, paralel cu creşterea preţului hidrocarburilor, a afectat foarte puternic industria japoneză de amoniac, tributară exclusiv importului de ţiţei, obligînd-o să închidă multe din instalaţiile în funcţiune.
Pentru acoperirea necesarului intern de îngrăşăminte cu azot, recent, Ministerul Comerţului Internaţional şi al Industriei (MITI) din Japonia a propus producătorilor de amoniac să înlocuiască fracţiunile petroliere cu gaze de cocserie, acordînd în acest scop credite în valoare de 50% din investiţiile necesare, cu o dobîndă de 7,5% an.
Pe baza acestor propuneri, compania japoneză Ube preconizează să-şi profileze instalaţiile existente, cu o capacitate totală de 412 000 t/an, de pe fracţiuni petroliere pe cărbune, pînă la mijlocul anului 1983. Alte companii intenţionează să meargă pe aceeaşi cale, ţinînd seama de faptul că şi pînă acum Japonia nu putea oferi îngrăşămintele cu azot la nivelul preţurilor de pe piaţa vest-europeană, unde ele se obţineau cu ajutorul gazelor naturale.
Astfel, la mijlocul anului 1981, preţul de export al ureei însăcuite a fost Japonia de 217 $/t fob, în timp ce în vestul Europei a scăzut la 185 $/t fob. În mod similar, în aceeaşi perioadă, preţul sulfatului de amoniu a fost de 107 $/t fob, în timp ce în ţările vest-europene a fost de numai 90 $/t fob.
Această diferenţă de preţuri impusă de costurile mai mari de fabricaţie a îngrăşămintelor cu azot în Japonia, ca urmare a folosirii de fracţiuni petroliere drept materie primă, a determinat reducerea exporturilor de îngrăşăminte cu azot ale Japoniei, numai în cazul ureei reducerea acestora fiind într-un singur an de 17%.
De altfel, producătorii japonezi de îngrăşăminte cu azot studiază şi eficienţa importului de amoniac, deşi această operaţie în prezent este interzisă prin legea vamală, în vederea protejării producţiei proprii.

Nitrogen 133, 134/1981

Unele tendinţe în industria petrochimică

La sfîrşitul anului 1981, o serie de institute de specialitate din străinătate au analizat evoluţia industriei de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimică, încercînd să desprindă unele tendinţe pentru anul 1982.
Astfel, din studiul întocmit de Agenţia internaţională a energiei aparţinînd Organizaţiei Economice de Cooperare şi Dezvoltare rezultă că, în primul semestru al anului 1981, consumul total de ţiţei aparţinînd celor 24 ţări membre ale acestei organizaţii a fost mai redus cu 7,9%, faţă de aceeaşi perioadă a anului 1980.
Importul de ţiţei al acestor ţări a scăzut în semestrul I 1981 cu 15,8% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1980, respectiv de la 599,9 mil. t la 505,1 mil. t.
Organizaţia nord-americană IPPR prevede pentru S.U.A. în anul 1982 următoarea evoluţie:
— consumul de energie care a scăzut în anul 1981 cu 2,3%, faţă de anul 1980, îşi va reveni uşor în 1982, apropiindu-se de cel realizat în 1980;
— importul de ţiţei va atinge în medie 5,6 mil. barile /zi în anul 1982, faţă de 5,67 mil. barile/zi realizat în anul 1981;
— consumul de ţiţei, care s-a redus cu 900 000 barile/zi în 1981, faţă de 1980, se va reduce în continuare cu 140 000 barile/zi, stabilizîndu-se la aproximativ 15 mil. barile/zi, anul 1982 fiind al patrulea an consecutiv de scădere a consumului de ţiţei în S.U.A;
— în ceea ce priveşte gazele naturale, în anul 1982 se întrevede o uşoară scădere a producţiei şi consumului;
— indicele de utilizare a capacităţii rafinăriilor continuă să rămînă redus, respectiv la 12,6 mil. barile/zi. Se întrevede, de asemenea, o reducere a consumului de motorină şi de păcură;
— consumul de energie al Statelor Unite, care a scăzut în 1980 cu 3,6% şi în 1981 cu 2,3%, se apreciază că se va redresa, cu o eventuală creştere de 1% în 1982.
— consumul de gaze naturale se va stabiliza în anul 1982, cu o eventuală tendinţă de uşoară creştere, după ce a scăzut cu 1,8% în anul 1981,
— consumul de benzină va scade în anul 1982 cu 1,7%, faţă de anul 1981, în principal cu urmare a reducerii consumului de benzină la noile tipuri de autoturisme.
Economiştii organizaţiei OPEC apreciază totuşi că ţările membre ale acestei organizaţii nu sînt pregătite să treacă masiv pe înlocuirea ţiţeiului cu alte materii prime energetice în acest deceniu, aşa încît consumul mediu zilnic al acestor ţări se apreciază că va spori de la 21 mil. barile/zi în anul 1981 la 26 mil. barile/zi în anul 1990.
În ceea ce priveşte preţul ţiţeiului, care a crescut în perioada 1972—1980 cu un indice mediu anual de 29%, începînd din anul 1981 pînă la sfîrşitul acestui secol se apreciază că va cunoaşte un indice de creştere mediu anual de 2,5%, ajungînd la 52,50 dolari/barilă (în dolari 1980), în anul 2000.
Din scenariile elaborate de specialiştii OPEC rezultă că ţările membre ale acestei organizaţii vor trece la înlocuirea ţiţeiului cu alte resurse energetice, în ritm mai susţinut, abia în perioada 1990—2000.
În aceste condiţii producţia de energie hidroelectrică va spori în ţările membre ale OPEC în perioada 1980—2000 de circa 7 ori, iar cea de energie nucleară de aproape 3 ori. În aceeaşi perioadă, consumul de cărbune se apreciază că se va dubla, iar cel de gaze naturale va creşte cu 51%, în timp ce consumul de ţiţei va creşte cu numai 8,3%.

Dintr-o prognoză destul de amănunţită asupra industriei petrochimice pe anul 1982, pe plan mondial, publicată în luna decembrie 1981 de revista Hydrocarbon Processing, se desprind următoarele concluzii:

— consumul mondial total de energie se apreciază că va creşte în perioada 1981—2000 cu un indice mediu anual de 2,5%, indice ce se situează la sub jumătatea celui realizat în perioada 1965—1973. Chiar în ipoteza acestui indice mediu anual redus, consumul mondial de energie va spori în perioada 1981—2000 cu circa 60%, respectiv de la 148 mil. barile ţiţei echivalent/zi în anul 1981 la 225 mil. barile ţiţei echivalent în anul 2000.

Rata redusă a creşterii consumului de energie în anii care urmează reflectă criza economică mondială şi un indice de dezvoltare a economiei tuturor ţărilor mai redus decît în ultimele decenii.

Pentru ţările vest-europene şi S.U.A. se întrevede chiar un declin în consumul de energie faţă de cel actual, în timp ce pentru ţările socialiste şi ţările în curs de dezvoltare se prevede o creştere a consumului de energie.
În această conjunctură se întrevede că rafinăriile vor lucra cu mult sub capacitatea lor de prelucrare, iar cele profilate pe ţiţeiuri uşoare, lipsite de sulf şi de vanadiu, vor fi mai puţin utilizate.

Tendinţele de perspectivă în industria de prelucrare a ţiţeiului sînt următoarele:

— pentru acoperirea cerinţelor pieţei se va urmări prelucrarea unei cantităţi minime de ţiţei;

— nici un produs rezultat din rafinării nu trebuie să aibă o valoare mai mică decît cea a ţiţeiului supus prelucrării;

— hidrogenarea trebuie să constituie o operaţie curentă pentru prelucrarea fracţiunilor grele, la care raportul dintre carbon şi hidrogen este mare;

— acoperirea necesarului energetic al rafinăriilor trebuie să fie realizat prin resurse energetice mai ieftine, altele decît fracţiunile petroliere.
Cantităţile uriaşe de hidrogen pe care le vor necesita rafinăriile în viitor se vor asigura fie prin oxidarea parţială a asfalturilor, fie din gazul de sinteză realizat prin gazificarea cărbunilor. Gazul de sinteză va servi, de asemenea, la obţinerea unei benzine de bună calitate, folosind procedeul Mobil sau altele ce vor apărea în viitorul apropiat.
Factorii importanţi care vor determina alegerea profilului şi a procedeelor ce vor fi folosite în viitoarele rafinării sînt: asigurarea aprovizionării cu ţiţei pe o perioadă îndelungată, asigurarea desfacerii produselor, flexibilitatea procedeelor, existenţa unor utilităţi ieftine şi existenţa unor resurse de hidrogen.
În ceea ce priveşte prognoza privind evoluţia industriei petrochimice în perioada 1982—2000 pe plan mondial, se desprind următoarele:

— industria petrochimică continuă pe plan mondial să dispună de capacităţi de producţie excedentare datorită, pe de o parte, creşterii preţurilor materiilor prime, iar pe de altă parte, reducerii volumului desfacerii. Cu toate acestea, autorii studiului menţionat apreciază că volumul producţiei acestei ramuri industriale va cunoaşte în perioada 1981—2000 un indice mediu anual de creştere de 4% pe plan mondial, care nu va acoperi integral capacităţile de producţie existente. În anumite zone de pe glob, şi în special în ţările vest-europene, industria petrochimică va continua să menţină neutilizate mari capacităţi de producţie, indicele actual de utilizare a acestora nedepăşind, în 1981, 60%.
Prognoza de perspectivă indică o modificare a distribuţiei industriei petrochimice pe zone geografice în perioada 1981—1990. Astfel, în timp ce în anul 1981 36% din producţia mondială a industriei petrochimice era realizată în S.U.A., în anul 1990 se întrevede că ponderea acesteia se va reduce la numai 32%. În ceea ce priveşte ţările vest-europene, ponderea producţiei petrochimice se prevede a fi redusă de la 38%, în 1981, la 31%, în 1990, în timp ce restul ţărilor, care în 1981 asigurau 27% din producţia mondială de produse petrochimice, în anul 1990 vor asigura 37% din aceasta, ca urmare a amplasării noilor unităţi în zonele care dispun de zăcăminte de ţiţei.

— În ceea ce priveşte etilena, al cărei nivel de producţie constituie unul dintre indicatorii reprezentativi ai industriei petrochimice, trebuie menţionat faptul că în perioada 1 iunie 1980 — 1 iunie 1981 capacitatea totală mondială de producţie a crescut cu 7,5%, respectiv cu 3 750 000 t, atingînd 53,96 mil. t capacitate, ce este realizată în 173 de instalaţii.

— În ceea ce priveşte materiile prime folosite în industria petrochimică în acest deceniu, se întrevăd importante modificări cantitative şi calitative. Astfel, chiar în ipoteza că pînă la nivelul anului 2000 consumul mondial se va menţine practic constant, ponderea petrochimiei va spori de la circa 4,6% în anul 1980 la circa 7% în anul 2000. Schimbările de ordin calitativ ce se întrevăd în actuala gamă de materii prime necesare industriei petrochimice constau, în principal, din extinderea masivă a utilizării gazelor de sondă lichefiate atît în ţările vest-europene, cît şi în Japonia, la care, dacă se adaugă şi cele ce vor fi folosite în industria petrochimică a ţărilor din Orientul Mijlociu, se apreciază că pînă la sfîrşitul acestui secol vor înlocui anual circa 500 000 barile de ţiţei/zi. În ceea ce priveşte gazul de sinteză, obţinut fie din reziduuri petroliere, fie din cărbuni, în ultimul deceniu al acestui secol se apreciază că va fi utilizat în asemenea măsură, încît va înlocui şi el circa 200 000 barile ţiţei/zi.

— Hidrocarburile aromatice (benzenul, toluenul şi xilenii) sînt tot mai solicitate la obţinerea benzinelor cu indice octanic superior, fără adaos de tetraetil plumb. În această situaţie, industria petrochimică consumatoare de hidrocarburi aromatice trebuie să concureze pe producătorii de benzină, situaţie în care, nu se întrevede pe plan mondial un indice de creştere a consumului de aromatice mai mare de 4%/an în petrochimie, pînă la sfîrşitul acestui secol.

— Foarte dificilă este prognoza amoniacului. În perioada 1981—1985, pe plan mondial sînt prevăzute a fi construite şi puse în funcţiune 69 de noi instalaţii, cu o capacitate totală de 66 500 t/zi. Numai în anul 1981, capacitatea instalaţiilor de amoniac puse în funcţiune a atins 13 990 t/zi. Această dinamică nu trebuie, însă, să ducă la concluzia că toate instalaţiile de amoniac existente pe plan mondial vor funcţiona la plină capacitate, ci numai cele care dispun, aşa cum s-a arătat şi anterior, de materii prime ieftine, care să le asigure competitivitatea.

— Metanolul va constitui, după părerea majorităţii experţilor, produsul «la modă» al industriei petrochimice din următoarele două decenii, datorită multiplelor sale utilizări. În afara consumurilor tradiţionale pentru care consumul mondial de metanol se întrevede a creşte cu un indice mediu anual de 4%, pînă în anul 2000, el constituie o materie primă nouă pentru fabricarea acidului acetic, a metil *terţ*-butileterului, a proteinelor monocelulare, a etilenei şi chiar a benzinei Noii consumatori de metanol au determinat creşterea gradului de utilizare a capacităţilor de producţie existente, care a ajuns în anul 1981 la 90%, precum şi la construirea de noi unităţi. Astfel, în luna iunie 1981, numărul de instalaţii noi anunţate a se construi pe plan mondial a fost de 32, iar capacitatea totală de producţie a acestora de 39 000 t/zi, faţă de 11 instalaţii, cu o capacitate totală de 18 000 t/zi, anunţate în luna iunie 1980, adică cu numai un an în urmă.
Întrucît metanolul poate folosi ca materie primă atît gazele naturale, cît şi cărbunele sau fracţiuni petroliere, acestui produs i se întrevede cea mai dinamică creştere dintre toate produsele petrochimice în următoarele două decenii, în mod deosebit în S.U.A. şi în ţările vest-europene lipsite de resurse proprii de ţiţei la nivelul necesităţilor.

— Combustibilii sintetici se întrevăd a deveni o sursă din ce în ce mai importantă de energie, în special în S.U.A., Canada, Brazilia, Venezuela, Australia, precum şi în alte cîteva ţări. Conform părerii experţilor, ei vor acoperi 2% din necesarul total de energie al omenirii în 1990 şi circa 4% în anul 2000. Aceasta înseamnă că la nivelul anului 2000 combustibilii sintetici vor înlocui circa 8 mil. barile de ţiţei/zi, din care peste 6 mil. barile/zi fracţiuni lichide. Principala sursă de combustibili sintetici o constituie cărbunele, urmat de şisturile şi nisipurile bituminoase, ale căror rezerve mondiale sînt estimate în echivalent barile de ţiţei la 2743,4 mrd.

— Biomasa constituie o altă sursă de combustibili sintetici, în principal sub formă de etanol. Numai în S.U.A. sînt prevăzute a se construi 19 instalaţii, cu o capacitate de producţie de 12400 barile/zi.

— Legată de extinderea activităţii biologice în industria petrochimică este şi producţia de proteine monocelulare. Pe această linie este de menţionat un procedeu continuu, pus la punct de compania britanică ICI, pentru obţinerea proteinelor monocelulare prin fermentarea metanolului.
În acest procedeu un amestec de aer, amoniac şi metanol, la care se adaugă mici cantităţi de substanţe nutritive neorganice, sînt introduse după sterilizare într-un reactor sub presiune. Reactorul de formă cilindrică verticală este astfel construit încît nu deţine nici un mecanism în mişcare. Microorganismul folosit, din specia *Metilofilus metilotropus*, este menţinut în fermentator la o concentraţie de 30 g/l. Masa rezultată din fermentator este trimisă pe la baza acestuia într-o instalaţie de separare, de unde, apa recuperată este reintrodusă în fermentator, iar proteina monocelulară este supusă uscării, obţinîndu-se un produs granular apt pentru hrana păsărilor. În timpul uscării se formează şi o pulbere fină, care se colectează şi se foloseşte ca adaos proteic la furajarea viţeilor. Produsul rezultat, denumit comercial Pruteen, conţine peste 70% proteină, fiind cel mai concentrat produs proteic folosit la furajare. El este bogat în aminoacizi esenţiali, în special în lizină şi metionină.
În măsura în care însuşi microorganismul folosit nu secretă nici o substanţă toxică pentru furajarea animalelor şi păsărilor. Pruteenul prezintă avantajul, în comparaţie cu proteinele monocelulare obţinute din normal parafine, că nu antrenează nici în cantităţi infime compuşii policiclici sau heterociclici existenţi în ţiţei şi care la separarea *n*-parafinelor se separă odată cu acestea, intrînd în mediul de cultură.
(Hydroc. Proc. dec. 1981)

tehnico-ştiinţifice

Unele aspecte în tehnologiile de fabricaţie a caprolactamei

Iniţial, caprolactama a fost fabricată din ciclohexanonă şi hidroxilamină care, fiind instabilă, a fost folosită sub formă de sulfat.

Reacţia de condensare dintre aceşti doi reactanţi, care duce la formarea ciclohexanonoxinei, este exotermă şi decurge la temperatura de 85°C. În proces se introduce şi amoniac, pentru a preveni formarea acidului sulfuric, rezultînd ca subprodus sulfatul de amoniu.

Caprolactama se obţine direct din ciclohexanonoximă prin transpoziţia Beckman, la temperatura de 125°C, în prezenţa oleumului drept catalizator. Din reacţie rezultă un amestec omogen de caprolactamă şi oleum, care este neutralizat cu o soluţie de amoniac cu formare de două straturi: unul de caprolactamă brută şi altul de soluţie apoasă de sulfat de amoniu.

În procedeele convenţionale, sulfatul de hidroxilamină se obţine prin procedeul Rashing din amoniac, bioxid de carbon şi bioxid de sulf. Procesul decurge în două faze: în prima fază bioxidul de carbon este absorbit într-o soluţie apoasă de amoniac, cu formare de carbonat de amoniu. În această soluţie, este introdus un amestec de oxizi de azot, pentru formarea de nitrat de amoniu. Acesta din urmă este tratat cu o soluţie amoniacală de bioxid de sulf, cu formare de sulfat de hidroxilamină şi de sulfat de amoniu. Acest amestec este tratat cu ciclohexanonă, cu formare de ciclohexanonoximă; din masa de reacţie se separă sulfatul de amoniu.

În multe instalaţii pentru fabricarea caprolactamei ciclohexanona se obţine prin oxidarea ciclohexanului, care la rîndul lui rezultă prin hidrogenarea benzenului. În alte instalaţii, ciclohexanona rezultă prin hidrogenarea fenolului, alegerea acestui procedeu nefiind impusă de considerente economice, ci de alţi factori. Astfel, după explozia ce a avut loc în anul 1979 în Anglia, la Flixborough, într-o instalaţie de caprolactamă pornind de la ciclohexan, instalaţia a fost reconstruită pornind de la fenol.

În prezent, sînt aplicate mai multe procedee pe scară industrială pentru fabricarea caprolactamei pornind de la toluen, fenol sau chiar şi ciclohexan, fiecare cu avantajele şi dezavantajele sale. Problema cea mai importantă în alegerea procedeului o constituie, însă, reducerea cantităţii de sulfat de amoniu ce rezultă ca subprodus. În procedeul convenţional de fabricare a caprolactamei, pe tona de produs finit rezultă ca subprodus, circa 4,5 t sulfat de amoniu, din care circa 2,8 t rezultă la fabricarea sulfatului de hidroxilamină şi după faza de oximare, iar circa 1,7 t rezultă la transpoziţia Beckman.

Sulfatul de amoniu rezultat de la fabricarea caprolactamei este folosit ca îngrăşămînt, dar cererea acestui produs în ţările producătoare de caprolactamă este mai redusă decît volumul producţiei. De aceea, s-a încercat atît reducerea producţiei acestuia prin modificarea tehnologiei de fabricaţie a caprolactamei, cît şi descompunerea termică a acestuia în vederea recuperării bioxidului de sulf. În rîndurile ce urmează se descriu succint procedeele prin care s-a rezolvat parţial sau chiar integral problema reducerii formării sulfatului de amoniu. Astfel, compania olandeză DSM a elaborat două variante ale procedeului convenţional în vederea reducerii parţiale sau totale a producţiei de sulfat de amoniu. Prima variantă, cunoscută şi sub denumirea de procedeul HPO (hidroxilaminfosfat oximat), elimină formarea sulfatului de amoniu din fazele de obţinere a hidroxilaminei şi de oximare. Cea de-a doua variantă, denumită procedeul Bisulfat-Lactamă, constă dintr-o modificare a transpoziţiei Beckman, care elimină total formarea sulfatului de amoniu. Deşi acest procedeu a fost industrializat, investiţia specifică foarte ridicată şi consumurile energetice mari fac, în condiţiile actuale, procedeul ineficient. Acest fenomen, nu constituie o excepţie. De exemplu, după explozia din 1974 din Anglia a instalaţiei de caprolactamă pe bază de ciclohexan, determinată la faza de oxidare a acesteia, întreaga instalaţie a fost reconstruită pentru a funcţiona pe fenol şi repusă în funcţiune în anul 1979. În anul 1981, ea a trebuit să fie oprită datorită ineficienţei. Procedeul HPO se deosebeşte de procedeul convenţional prin faptul că nu mai este necesară neutralizarea acidului format în timpul procesului de oximare a ciclohexanonei cu hidroxilamină şi, ca urmare, nu mai rezultă sulfat de amoniu în această fază. Acest proces se realizează prin tratarea ciclohexanonei cu hidroxilamină într-o soluţie-tampon ce se recirculă. Hidroxilamina se produce în acest procedeu sub formă de fosfat, prin hidrogenarea catalitică a nitraţilor într-o soluţie-tampon cuprinzînd 23% acid fosforic şi 20% azotat de amoniu. După separarea suspensiei de catalizator şi a hidrogenului nereacţionat, fosfatul de hidroxilamină, format cu un randament de peste 97%, este introdus în reactorul de oximare, unde în contact cu ciclohexanona în mediu de toluen formează ciclohexanonoxima, cu un randament de peste 98%, şi acid fosforic, care se recirculă. Compania italiană Snia Viscoza a pus iniţial la punct un procedeu pentru fabricarea caprolactamei pornind de la toluen prin intermediul acidului benzoic, respectiv acidului ciclohexancarboxilic, în care, ca şi în procedeele convenţionale, sulfatul de amoniu rezultă ca subprodus. La mijlocul anilor '70, aceeaşi companie a elaborat un nou procedeu în care cantitatea de sulfat de amoniu rezultată a fost redusă şi, apoi, în întregime eliminată.

Cele două procedee oferite în prezent de Snia Viscoza, şi anume cel la care rezultă 4,2 t sulfat de amoniu pe tona de caprolactamă şi cel din care nu rezultă sulfat de amoniu ca subprodus sînt similare, diferenţa dintre ele constînd din recuperarea finală a caprolactamei. Ambele procedee cuprind următoarele cinci faze principale: oxidarea toluenului, hidrogenarea acidului benzoic, obţinerea acidului nitrozilsulfuric nitrozarea şi extracţia caprolactamei.

Toluenul este oxidat la acid benzoic la presiunea de 10 at şi temperatura de 150—170°C cu ajutorul aerului, în prezenţa unor săruri de cobalt solubile în apă, drept catalizator. După separarea toluenului nereacţionat din masa de reacţie într-o coloană de stripare, acidul benzoic brut este purificat prin distilare la presiunea atmosferică, pentru obţinerea unui produs cu o puritate de minim 99%. Fracţiunile uşoare ce rezultă la distilare sînt reciclate în reactorul de oxidare, iar fracţiunile mai grele, după recuperarea catalizatorului, sînt incinerate.

Acidul benzoic este supus, după purificare, hidrogenării la acid ciclohexancarboxilic la presiune joasă, în prezenţa paladiului pe suport de cărbune activ, drept catalizator.

Produsul rezultat este distilat şi apoi tratat cu oleum şi acid nitrozilsulfuric într-un reactor în mai multe trepte. Reacţia are loc la temperatura de 80°C. Masa de reacţie este apoi diluată cu apă. Acidul ciclohexancarboxilic nereacţionat este extras şi reciclat. Din amestecul de acizi rămaşi, caprolactama poate fi recuperată în două moduri, în funcţie de faptul dacă se doreşte sau nu formarea sulfatului de amoniu. În caz afirmativ, amestecul de acizi este introdus într-un cristalizator şi neutralizat cu amoniac. Caprolactama brută separată de sulfatul de amoniu este tratată cu hidroxid de sodiu şi apoi extrasă cu toluen. Soluţia de caprolactamă în toluen este oxidată cu ajutorul unei soluţii de hipoclorit de sodiu, iar caprolactama este reextrasă cu apă sub forma unei soluţii de 40%. Dacă se doreşte să nu se obţină sulfat de amoniu ca subprodus, masa de reacţie acidă rezultată din reacţia de nitrozare este diluată cu apă şi introdusă într-o instalaţie de extracţie, unde caprolactama este extrasă în contracurent cu ajutorul unui solvent organic selectiv. Majoritatea impurităţilor rămîn în acidul sulfuric, prin a cărui incinerare devine posibilă recuperarea bioxidului de sulf.

Faza organică conţinînd caprolactama dizolvată este spălată cu apă, pentru eliminarea urmelor de acid sulfuric, şi apoi introdusă într-o coloană de distilare, din care recuperează solventul. Caprolactama brută rezultată este introdusă într-o coloană de extracţie alimentată pe la partea superioară cu apă şi pe la bază cu ciclohexan pentru eliminarea solventului rezidual. Caprolactama se recuperează din această coloană sub forma unei soluţii apoase, din care se extrage prin procedeele convenţionale.
Compania vest-germană BASF şi compania elveţiană Inventa au pus la punct, separat, cîte un procedeu de reducere a cantităţii de sulfat de amoniu rezultată prin procedeele convenţionale, obţinînd sulfatul de hidroxilamină prin reducerea oxizilor de azot. În acest scop, oxizii de azot rezultaţi din arderea amoniacului reacţionează cu hidrogenul şi acidul sulfuric în prezenţa unui catalizator solid, cu formare de sulfat de hidroxilamină şi cantităţi nesemnificative de sulfat de amoniu. Fiecare din cele două procedee menţionate foloseşte cîte un alt catalizator. Procedeul Inventa mai are o serie de modificări la oxidarea ciclohexanului pentru îmbunătăţirea randamentului de oxidare, precum şi la purificarea caprolactamei brute. De asemenea, sinteza caprolactamei a fost astfel adoptată încît se pot obţine simultan atît caprolatama, cît şi laurillactamă.
Compania BASF a introdus, de asemenea, o serie de modificări în noul procedeu pe care îl oferă. Prin aceasta, se pot obţine prin reacţia dintre ciclxohexanonă şi nitrat de hidroxilamină soluţii pure de ciclohexanonoximă şi azotat de amoniu. Soluţia de nitrat de hidroxilamină este obţinută prin reducerea catalitică a oxizilor de azot cu hidrogen în acid azotic diluat. Azotatul de amoniu este mai uşor de plasat şi mai solicitat ca îngrăşămînt decît sulfatul de amoniu.
Compania japoneză Toray (fostă Toyo Rayon Co) a pus la punct un procedeu de fabricare a caprolactamei în care sulfatul de amoniu rezultă în cantităţi mai reduse decît în procedeele convenţionale.
Procedeul foloseşte ciclohexan ca materie primă, iar transpoziţia Beckman se face asupra clorhidratului ciclohexanonoximei, singura fază din care rezultă sulfatul de amoniu, întrucît clorhidratul ciclohexanonoximei este obţinut direct din ciclohexan lichid printr-o reacţie fotochimică de nitrozare cu un amestec gazos de clorură de nitrozil şi acid clorhidric. Clorhidratul ciclohexanonoximei se obţine în următoarele trei faze:

— în prima fază, se obţine acidul nitrozilsulfuric prin oxidarea catalitică a amoniacului în aer, urmată de absorbţia oxizilor de azot rezultaţi în acid sulfuric;

— în a doua fază, acidul nitrozilsulfuric este tratat cu acid clorhidric în exces, cu formare de clorură de nitrozil şi acid sulfuric;

— în cea de-a treia fază, clorura de nitrozil sub formă de gaz este tratată într-un reactor fotochimic cu ciclohexan lichid, cu formare de clorhidrat de ciclohexanonoximă. Gazele nereacţionate sînt reciclate în reactorul fotochimic, în timp ce ciclohexanonoxima, după separarea ciclohexanului nereacţionat, este introdusă la transpoziţia Beckman. Acidul clorhidric degajat este recuperat şi reciclat, iar amestecul de caprolactamă şi acid sulfuric este neutralizat cu amoniac. Sulfatul de amoniu rezultat este cristalizat şi uscat, iar caprolactama purificată, deshidratată şi distilată.

Nitrogen 134/1981

M.L.

Unele probleme legate de transportul amoniacului lichefiat

Închiderea majorităţii instalaţiilor de amoniac ce foloseau ca materie primă fracţiunile petroliere şi aprovizionau instalaţiile de îngrăşăminte cu azot cu amoniac lichefiat obţinut din gazele de sondă sau din gaze naturale, în ţările care dispun de astfel de zăcăminte, imprimă noi dimensiuni comerţului internaţional cu amoniac lichefiat.
În prezent, transportul pe mare al amoniacului lichefiat se desfăşoară în condiţii economice în vase mari, cu capacităţi de 35 000 t, construite special în acest scop. Marele avantaj al transportului amoniacului în stare lichefiată constă din economia de volum. Astfel, în timp ce într-un rezervor de 5 000 m³, la presiunea atmosferică şi la temperatura de 15°C, se pot introduce numai 3,6 t amoniac gaz, iar la presiunea de 7 at, 25 t amoniac, dacă amoniacul este lichefiat în acelaşi rezervor se pot introduce 3000 t.
Datorită faptului că pe măsura creşterii temperaturii presiunea de vapori a amoniacului lichefiat creşte foarte rapid, atingînd la 40°C 17 at rezervoarele de amoniac lichefiat trebuie dimensionate la această presiune (17—18 at), fapt ce duce constructiv la limitarea volumului acestora la circa 1000 m³ fiecare, respectiv la 570 t amoniac. Aceste rezervoare sînt foarte constisitoare.
Pentru a elimina acest inconvenient se reduce temperatura amoniacului lichefiat la —33°C, temperatură la care presiunea de vapori a acestuia se reduce la presiunea atmosferică. În aceste condiţii într-un rezervor de 5000 m³ se pot depozita circa 3300 t amoniac. De aceea la transportul amoniacului pe mare s-a preferat depozitarea în rezervoare de pînă la 50 000 m³ la presiunea atmosferică şi la temperaturi coborîte în locul celor de presiune ridicată şi de capacităţi mici neechipate, însă cu sistem de menţinere a temperaturilor joase.
Vasele ce transportă amoniacul lichefiat trebuie echipate cu aparate de măsură de o construcţie cu totul specială, care să permită citirea de la distanţă a nivelului amoniacului lichefiat, a temperaturii acestuia, a spaţiului de vapori şi a presiunii. Ele trebuie astfel concepute încît să funcţioneze continuu şi să poată fi reparate în caz de avarii, cu amoniac în rezervoare.
În general, aceste vase sînt echipate cu un sistem dublu de aparate de măsură, respectiv cu două sisteme diferite, în special pentru detectarea nivelului şi al temperaturii. Ele trebuie periodic calibrate, întrucît erori în aparenţă lipsite de importanţă duc la influenţe cantitative foarte mari.
De exemplu, o eroare de 1°C la temperatura amoniacului lichefiat introduce o diferenţă de 1,242 kg/m³, care la un rezervor de 50 000 m³ reprezintă o eroare de 62 t (0,2%), iar o eroare de 1 cm, la nivelul lichidului introduce la un rezervor de 50 000 m³ o eroare de 15—20 t (0,05%).
O altă sursă de erori cu influenţe cantitative importante constă în manevrarea nivelului lichidului rămas în rezervor după descărcarea navei.
Societatea generală de asigurări din Geneva a elaborat norme privind controlul navelor care transportă amoniacul lichefiat.
Din conţinutul acestora se desprind următoarele obligaţii:

— detectarea nivelului lichidului în fiecare rezervor se va face cu două sisteme diferite;

— determinarea corectă a volumului de lichid se va face prin corecţii de densitate, temperatură, poziţie etc.;

— detectarea temperaturii se va face în fiecare rezervor cu două sisteme diferite;

— fiecare rezervor trebuie echipat cu aparate pentru măsurarea presiunii de vapori;

— trebuie asigurată continuu corelarea dintre mijloacele de măsurare folosite şi dintre temperatura lichidului şi presiunea vaporilor;

— trebuie asigurată măsurarea temperaturii pe linia de încărcare—descărcare;

— trebuie asigurate detectarea, măsurarea şi calcularea cantităţilor de amoniac ce rămîn pe fundul rezervoarelor navei;

— trebuie asigurate condiţii pentru luarea probelor din rezervoarele navei şi efectuarea analizelor specificate în instrucţiuni.

Problema controlului calităţii este foarte importantă, întrucît amoniacul rămas după descărcarea pe fundul rezervoarelor navei poate contamina o nouă încărcătură cu impurităţi sau noua încărcătură poate avea impurităţi. Singura soluţie recomandabilă în acest ultim caz, este să se analizeze calitatea amoniacului din stratul de jos, respectiv din primele cantităţi ce pot fi pompate din rezervoarele de pe teren şi continuată pomparea numai dacă calitatea acestuia corespunde normelor respective. Pe fundul rezervoarelor navei se poate acumula anumite cantităţi de soluţie amoniacală ce nu pot fi detectate, precum şi ulei, dacă compresoarele

navei funcţionează cu ulei. De aceea se obişnuieşte ca la analiza amoniacului lichefiat să se urmărească şi conţinutul în hidrocarburi, cloruri, fier, bioxid de carbon etc.

Fert. Intern. 149/1981

M.L.

Un nou procedeu pentru granularea ureei

Procedele uzuale de granulare a ureei, şi anume cel cu talere, cu tambur rotativ sau în pat fluidizat, fiecare cu avantajele şi dezavantajele sale, sînt concurate în prezent de un nou procedeu de granulare a ureei în stare topită, încorporînd o răcire cu evaporare. Procedeul a fost experimentat cu succes de către compania nord-americană TVA într-o instalaţie-pilot, urmînd ca în anul 1983 să fie pusă în funcţiune o instalaţie semiindustrială cu o capacitate de granulare de 12,7 t/h, al cărui cost este estimat la 4,25 mil. dolari.

Utilajul-cheie al noului procedeu este granulatorul, care este de tipul tamburului rotativ, echipat în interior cu multiple dispozitive care asigură creşterea granulelor în timpul căderii acestora sub forma unei perdele continue. Aparatul a fost iniţial folosit pentru acoperirea granulelor de uree cu o peliculă de sulf topit, care transformă ureea într-un îngrăşămînt cu solubilitate lentă. Cu acest prilej, căldura de solidificare este preluată de către un jet de apă fin pulverizată, care se evaporă pe seama acesteia. Procedeul a fost industrializat în Canada. Tamburul rotativ folosit ca granulator a fost adaptat pentru granularea ureei. El are, pentru o producţie de 1,8 t/h, următoarele dimensiuni: 3,05 m lungime şi 2,13 m diametru. Pe mantaua interioară are sudate 40 aripioare longitudinale, înalte de 7,62 cm şi cu o lungime de 2,74 m. Aceste aripioare distribuite pe generatoarea cilindrului, pe întreaga circumferinţă a secţiunii, sînt sudate la un unghi de 75° faţă de tangenta la punctul de sudură.

În interiorul tamburului, nesolidar cu aceasta, se află montate o serie de dispozitive care rămîn staţionare în timpul rotirii tamburului. Acestea sînt montate paralel cu axul de rotaţie al tamburului, excentric. Astfel, în partea dreaptă, ceva mai jos de centrul cercului secţiunii tamburului, se află o conductă de apă şi una de aer comprimat, care alimentează nişte duze prin care apa este pulverizată cu ajutorul aerului comprimat sub forma unei ceţe fine. Sub centrul cercului secţiunii, la jumătatea razei, este montată o conductă prin care se introduce ureea topită, care se pulverizează fin spre zona din stînga jos a cercului. Deasupra centrului cercului, în partea din stînga, sînt montate două colectoare uşor înclinate, aşezate în trepte. Colectorul superior, în lungime de 2,84 m şi în lăţime de 66 cm, primeşte pulberile fine de uree provenite din reciclare de pe aripioarele sudate pe mantaua tamburului, cînd acestea în timpul rotaţiei (în sensul acelor ceasornicului) ajung la partea superioară a tamburului. Aceste pulberi constituie nucleele de cristalizare ale viitoarelor granule.

De pe colectorul superior, uşor înclinat, pulberile cad pe colectorul inferior, în lungime de 2,9 m şi în lăţime de 53,3 cm iar aici, sub forma unei perdele continue de pulberi, la baza tamburului. În timpul căderii această perdea continuă de pulberi este stropită cu particule de uree topită, formîndu-se granule care se colectează la baza tamburului, de unde sînt aduse cu ajutorul aripioarelor sudate pe interiorul mantalei tamburului, în timpul rotirii acestuia, din nou pe colectorul superior, recircularea granulelor efectuîndu-se pînă ce se obţine mărimea dorită.

Căldura degajată la solidificarea ureei este preluată de curentul de aer care transformă, la rîndul său, particulele de apă fin dispersate în vapori.

Instalaţia-pilot construită de compania TVA pentru granularea ureei şi care dispune de o capacitate de producţie de 1,8 t/h asigură menţinerea ureei în stare topită numai 30 s pentru a minimiza formarea biuretului. Ureea topită este menţinută la temperatura de 146–149°C şi este trecută prin duzele de pulverizare (27 duze) la presiunea de 35,2 at. Cînd granulele au atins diametrul dorit, ele sînt trecute din granulator într-un răcitor cu pat fluidizat, unde sînt răcite de la temperatura de 82–99°C la temperatura de 39–66°C. Din răcitor, granulele de uree sînt trimise cu ajutorul unei elevator la o staţie de sortare, de unde granulele mai mari sînt separate, măcinate şi recirculate împreună cu pulberile, în timp ce granulele de mărimea dorită sînt trimise la depozit.

Parametrii de funcţionare ai instalaţiei-pilot sînt următorii:

- debitul de uree topită introdusă în granulator 181 kg/h
- cantitatea de uree granule reciclată, 181 kg/h
- debitul de uree granulată rezultat, 181 kg/h

mărimea granulelor:

- peste 3,36 mm diametru 2%
- între 3,36 şi 2,83 mm diametru 20%
- între 2,83 şi 2,38 mm diametru 64%
- între 2,38 şi 2,0 mm diametru 13%
- sub 2 mm diametru 1%
- apă introdusă în granulator 0,095—0,113 m³/h
- aer introdus în granulator 99 m³/min la 25°C
- aer introdus în răcitor 85 m³/min la 28°C
- viteza de rotaţie a granulatorului 11,5 rot./min
- umiditatea relativă a aerului evacuat 20—40%

Temperaturi:

- temperatura de pulverizare a ureei 146—149°C
- temperatura de intrare a reciclatului 60—66°C
- temperatura de ieşire a granulelor de uree din granulator 82—99°C
- temperatura de ieşire a aerului din granulator 66—77°C
- temperatura de intrare a aerului în răcitor 24—29°C
- temperatura de ieşire a ureei din răcitor 49—66°C

Nitrogen nr. 133/1981

M.L.

Valorificarea acidului clorhidric din efluenţi gazoşi

Uzina de aditivi pentru lubrifianţi a societăţii Lubrizol (Rouen) generează un efluent gazos încărcat cu acid clorhidric şi materii organice, care trebuie să fie tratat înainte de a fi evacuat în atmosferă. Spălarea cu apă a acestui efluent produce o soluţie de HCl 3%, care nu poate fi reutilizată din cauza materiilor organice prezente (anhidridă maleică). Această soluţie după neutralizarea cu sodă era evacuată la canal. Noul procedeu, pus la punct de Lubrizol, permite înlăturarea materiilor organice prin spălarea cu acid clorhidric concentrat: anhidrida maleică este hidrolizată în acid fumaric insolubil, eliminat sub forma unui deşeu (100 t/an), neutralizat şi incinerat.

Efluentul gazos astfel purificat poate fi dirijat spre o coloană de absorbţie, unde sînt recuperate 6 000 t/an acid clorhidric cu o concentraţie de 33%.

Informations Chimie, nr. 219, noiemb. 1981, p. 138

L.B.

Un nou procedeu de fabricare a poliglicerinei

Societatea Sakamoto Chemical a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea poliglicerinei la scară industrială. Produsul obţinut prin acest procedeu este de calitate superioară, incolor şi inodor, ceea ce permite creşterea posibilităţilor de aplicaţii, în special în industriile cosmetică, alimentară, farmaceutică, de materiale plastice şi de fibre. Instalaţia va fi situată la Senpoku (Osaka).

Informations Chimie nr. 219, noiemb. 1981, p. 141

L.B.

Microlatex hidrosolubil dispersat în ulei

Centrul de cercetări pentru macromolecule de la Strasbourg a pus la punct un procedeu nou de polimerizare a monomerilor hidrosolubili. Acest procedeu este simplu, rapid şi permite prepararea latexului de dimensiuni scăzute (<500Å), bine calibrat, foarte stabil, dispersat în fază uleioasă. Faza continuă constă dintr-un ulei practic pur; aceste latexuri pot fi, deci, diluate fără dificultăţi la concentraţiile dorite. Masele moleculare ale polimerilor obţinuţi sînt de ordinul a cîtorva milioane. Acest ordin de mărime şi dimensiunile scăzute ale particulelor sugerează că numărul de molecule de polimeri într-o particulă este foarte scăzut. Aceste macromolecule prezintă proprietăţi interesante. În cazul poliacrilamidei s-au obţinut microlatexuri

transparente cu viscozitate scăzută (cîţiva centipoises), ale căror particule au diametrul de ordinul a 300 Å.

Informations Chimie nr. 219, noiemb. 1981, p. 147

L.B.

Îndepărtarea bioxidului de sulf

Datorită restricţiilor care se impun la evacuarea gazelor reziduale cu conţinut de bioxid de sulf, au fost puse la punct o serie de procedee pentru înlăturarea lui din gazele reziduale care îl conţin. Unele dintre aceste procedee sînt destinate producerii unui material care poate fi valorificat, cum este sulfatul de calciu sau sulfatul de amoniu. Un astfel de procedeu a fost pus la punct de CIBA-GEIGY AG din Elveţia, care la început a fost conceput pentru îndepărtarea bioxidul de sulf (care s-a recuperat ca acid sulfuric), dar care poate fi folosit şi pentru îndepărtarea oxizilor de azot conţinuţi în gazele reziduale şi pentru producerea de acid azotic. În situaţia actuală, ţinînd seamă de tehnologiile şi materialele moderne, CIBA-GEIGY a reexaminat procesul din camerele de plumb şi a proiectat o variantă modernă, care poate fi utilizată pentru obţinerea de acid sulfuric (între 70% şi 85%) din fluxurile de gaze reziduale care conţin concentraţii scăzute de bioxid de sulf. Acest procedeu a fost utilizat prima oară pentru tratarea gazelor reziduale de la o instalaţie de prăjire a sulfurii de molibden din R. F. Germania. Fluxul de gaz, care conţine 1—1,5% bioxid de sulf, este trecut întîi printr-un sistem de îndepărtare a prafului, care cuprinde o instalaţie de spălare simplă. Gazul, la o temperatură de 30—70°, este uscat, utilizînd acid sulfuric (50—60%), şi apoi trece în turnurile de îndepărtare a oxizilor de azot, unde bioxidul de sulf reacţionează cu acidul nitrozilsulfuric, conţinut în acidul sulfuric care circulă, pentru a forma acid sulfuric adiţional: $2NOSO_4H + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2NO + 3H_2SO_4$. Din acest turn, acidul este extras ca produs, în timp ce gazul care conţine atît oxizi de azot, cît şi bioxid de sulf este contactat cu acid sulfuric 65% într-un turn cu umplutură, în condiţii potrivite pentru a se îndepărta numai bioxidul de sulf rămas, care reacţionează pentru a forma o cantitate mai mare de acid sulfuric. Oxizii de azot sînt apoi îndepărtaţi din fluxul de gaz prin reabsorbţie în acid sulfuric, în vederea producerii de acid nitrozilsulfuric pentru reciclare.

Sulphur nr. 157, noiemb.-dec 1981, p. 34

L.B.

Noi catalizatori

Societatea Johnson Matthey Chemicals a pus la punct un nou tip de catalizator de platină pe cărbune de lemn pentru fabricarea produselor agrochimice, farmaceutice şi coloranţilor sintetici. Aceste produse utilizează adesea amine aromatice halogenate, care sînt obţinute, în special, din compuşi nitro corespunzători. Această conversie implică fie un consum de energie, dacă nu se utilizează un catalizator, fie pierderi de halogen, dacă s-au utilizat catalizatori. Noul tip de catalizator de platină pe cărbune de lemn elimină aceste pierderi de halogen şi nu implică procedee complicate. De asemenea, societatea a arătat avantajele utilizării catalizatorului de paladiu faţă de cel de nichel, convenţional, pentru hidrogenarea grăsimilor. Aceste avantaje permit ca grăsimile să fie hidrogenate mai selectiv, pentru a se obţine un control mai bun al proprietăţilor dorite. Deşi catalizatorul de paladiu este mai costisitor decît cel de nichel, testele au arătat că poate fi competitiv cu acesta deoarece sînt posibile încărcări mai mici de catalizator, iar catalizatorul de paladiu poate fi reutilizat şi valoarea sa recuperată.

European Chemical News, nr. 1001, oct. 1981, p. 29.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea National Distillers & Chemical Corp. din S.U.A. a anunţat că a planificat construcţia unei instalaţii mari de alcool, care va produce etanol din cereale printr-o metodă nouă de fermentare. Instalaţia este prevăzută să intre în funcţiune în 1983, cu o capacitate aproximativă de 150 000 t/an etanol anhidru, care va fi utilizat pentru „gasohol", pentru un amestec combustibil din etanol — benzină şi pentru alte scopuri industriale. Instalaţia se va baza pe un proces de fermentare continuă, considerat un proces mult mai avansat faţă de procesul convenţional de fermentare discontinuă, folosit curent în industria alcoolului. De asemenea, prin aplicarea acestui proces se va reduce mult preţul de cost al etanolului, faţă de cel al etanolului obţinut prin procedeul convenţional.

European Chemical News, 35, nr. 955, 1980, p. 35.

L.B.

Capacitatea de producţie a acidului sulfuric la complexul Electrolytic-Zinc Co. din Australia a crescut cu 143 000 t/an, cînd o nouă instalaţie de 800 t/zi, construită de Lurgi GmbH din R. F. Germania, a intrat în funcţiune. Noua instalaţie va înlocui două din instalaţiile curente, capacitatea de producţie totală ajungînd la 419 000 t/an. Acidul sulfuric obţinut va fi utilizat la producerea îngrăşămintelor cu azot şi cu fosfor, precum şi a sulfatului de aluminiu.

Sulphur, nr. 150, sept.-oct. 1980, p. 15.

L.B.

Pentru a reduce importul de acid sulfuric din Spania, care în anul 1980 s-a ridicat la 250 000 t, Societatea Lurgi va construi pentru Foret S. A. o nouă instalaţie de acid sulfuric situată la Palos de Frontera în Huelva, care va avea o capacitate de 300 000 t/an şi care se prevede a intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1982. Ea va furniza acid complexului de îngrăşăminte cu fosfor a lui Foret.

Sulphur, nr. 151, nov. — dec. 1980, p. 12.

L.B.

Societatea PT Petrokimia din Indonezia are un program de dezvoltare care cuprinde construcţia unei instalaţii de acid sulfuric de 500 000 t/an şi a unei instalaţii de acid fosforic de 160 000 t/an P_2O_5.
De asemenea, vor mai pune la punct instalaţiile pentru producerea a 250 000 t/an sulfat de amoniu, 500 000 t/an îngrăşăminte TSP/DAP /NPK, 12 000 t/an fluorură de amoniu şi 500 000 t/an ciment din ghips. Aceste instalaţii vor fi situate la Gresik, unde există în exploatare instalaţii de 140 000 t/an acid sulfuric, 31 000 t/an N-sulfat de amoniu, 58 000 t/an N— amoniac 21 000 t/an N-uree, 13 0000 t/an îngrăşăminte complexe şi 150 000 t/an P_2O_5, superfosfat triplu.

Sulphur, nr. 151, noiemb. — dec. 1980, p. 15.

L.B.

Societatea Stamicarbon va construi în Kenya prima instalaţie de îngrăşăminte, care va fi gata în anul 1983. Ea va avea o capacitate de 100 000 t/an MAP/DAP, precum şi de 130 000 t/an CAN. Instalaţia va necesita aproximativ 56 000 t/an amoniac şi 45 000 t/an acid fosforic, cînd va lucra la întreaga capacitate. Se estimează că în Kenya consumul de MAP/DAP şi de azotaţi de amoniu va creşte rapid.

Fertilizer International, nr. 140, febr. 1981, p. 4.

L.B.

În R. F. Germania, Societatea BASF a dublat capacitatea de producţie a poliizobutilenei cu masă moleculară medie. Produsul, cu-

noscut sub denumirea de Oppanol B10, B12 şi B 15 este utilizat din ce în ce mai mult în industria materialelor plastice, pentru glazurarea termică. Polizobutilena se utilizează, în special în industria de construcţii, ca foi impermeabile. De asemenea, mai este folosită ca aditivi pentru cauciuc, compuşi de etanşare, adezivi, lubrifianţi, chewing gum.

European Chemical News 10, 1980, p. 39.

L.B.

Societatea Degussa a pus în funcţiune, la uzina sa de la Rheinfelden, o nouă instalaţie de producere a glicidolului, de 3 000 t/an. Glicidolul este utilizat pentru sinteza substanţelor active farmaceutice şi cosmetice, a pesticidelor, a substanţelor tensioactive, pentru fabricarea şi modificarea răşinilor sintetice, a lacurilor şi a agenţilor de etanşeizare. De asemenea, el constituie materia de bază pentru producerea aminopropandiolului, diglicerinei, tioglicerinei, metacrilatului de glicidil şi tereftalatului de diglicidil.

Informations Chimie hebdo, nr. 632, iun. 1981, p. 12

L.B.

În Portugalia, la nord de Lisabona, societatea Óuimica de Portugal EP (Óuimigal) a planificat construirea unei instalaţii de azotat de amoniu de 51 000 t/an N. Construcţia va fi terminată în cursul acestui an.

Nitrogen nr. 129, ian-febr. 1981, p. 13

L.B.

O instalaţie nouă de acid azotic cu o capacitate de 176 000 t/an va fi construită în Iugoslavia la complexul Hemijska Industrija Pamevo. Construcţia va începe anul acesta şi va intra în funcţiune în anul 1984. Amoniacul necesar pentru instalaţia de acid azotic este produs tot la acest complex, unde la sfîrşitul acestui an va intra în funcţiune încă o instalaţie nouă de 1 000 t/zi. O parte din producţia acestei instalaţii va fi utilizată pentru fabricarea ureei într-o instalaţie de 330 000 t/an care va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1982.

Nitrogen, nr. 129, ian-febr. 1981, p. 13.

L.B.

Societatea Stamicarbon va construi în Kenya pentru National Agricultural Chemicals and Fertilizers of Kenya Ltd. (NACF) instalaţii de îngrăşăminte cu azot. Acestea vor fi situate la Mombasa şi vor cuprinde 75 000 t/an acid azotic, 99 000 t/an azotaţi de calciu şi amoniu şi nitrofosfaţi şi 130 000 t/an fosfaţi mono- şi diamoniacali.

Nitrogen, nr. 129, ian/febr. 1981 p. 13.

L.B.

Societatea Toyo Engineering din Japonia va construi pentru ASEAN (Association of Southeast Asian Nations) primul complex de îngrăşăminte, la Aceh în Sumatra. Instalaţia de amoniac va avea o capacitate de 272 000 t/an N şi va utiliza tehnologia Pullman Kellogg iar cea de uree va fi de 262 000 t/an şi se va baza pe procesul Mitsui Toatsu.

Tot în Indonezia la Gresik societatea Sim-Chem din Anglia va construi pentru P.T. Petrokimia Gresik, în prima etapă, o instalaţie de superfosfat triplu de 500 000 t/an, iar în a doua etapă o instalaţie de acid sulfuric şi una de acid fosforic plus o instalaţie de sulfat de amoniu, capabile să producă 50 000 t/an N.

Nitrogen nr. 129, ian-febr. 1981, p. 15

L.B.

Societatea Copee Rust a semnat un contract, cu Plasticos Del Lago din Venezuela, în valoare de 85 mil $, privind realizarea unei instalaţii de polietilenă de densitate înaltă. Uzina va intra în funcţiune în anul 1983 şi va avea o capacitate de 60 000 t/an avînd la bază procedeul la presiune joasă a lui Mitsui Petrochemical Industries Ltd.

Polietilena se va produce pornind de la etilena care provine de la complexul petrochimic de la El Tablazo.

Informations Chimie hebdo nr. 619, febr. 1981, p. 11

L.B.

În Olanda, la Rotterdam, a intrat în funcţiune o nouă instalaţie de acid sulfuric a Societăţii Climax Molybdenum BV. Instalaţia va avea o capacitate de 53 000 t/an acid sulfuric, care va fi utilizat pentru producerea îngrăşămintelor. Această instalaţie va utiliza bioxidul de sulf evacuat în atmosferă de la instalaţia de prăjire a molibdenului.

Sulphur nr. 157, noiemb-dec. 1981, p. 12

L.B.

Societatea Hemproduct din Iugoslavia va extinde şi va moderniza instalaţiile de producere a sulfatului de aluminiu de la Doboj, care îşi vor dubla capacitatea pînă în anul 1985. Datorită acestor lucrări, capacitatea de producţie a sulfatului de aluminiu va creşte de la 17 000 t/an, la aproximativ 30 000 t/an.

Sulphur nr. 157, noiemb.-dec. 1981, p. 15

L.B.

A treia parte a rafinăriei de la Mubarek-U.R.S.S, a intrat în funcţiune, în acest fel capacitatea crescînd cu 5 mrd. Nm^3 gaz purificat, iar cantitatea de sulf recuperat mărindu-se cu 300 000 t/an. În ultimii 10 ani, la Mubarak, s-au produs aproximativ 80 mrd. Nm^3 gaz, împreună cu aproximativ 1 mil. t sulf pur. A patra parte a rafinăriei va fi construită în timpul acestui plan cincinal şi va consta dintr-o instalaţie de gaz cu o capacitate similară şi o instalaţie de sulf cu o capacitate de 300 000—400 000 t/an.

Sulphur nr. 157, noiemb. dec. 1981, p. 34

L.B.

Societatea Procter and Gamble din S.U.A. a proiectat să extindă cu 50% rafinăria de glicerină de la Cincinnati. Aceasta va fi a 4-a oară în ultimii 3 ani cînd societatea îşi extinde producţia de glicerină, datorită cererii crescînde de glicerină naturală pentru industria alimentară, cosmetică şi pentru uretani. În anul 1982, cînd va fi terminată ultima instalaţie, rafinăria va avea o capacitate de aproximativ 50 000 t/an.

European Chemical News, nr. 1001, oct. 1981, p. 34.

L.B.

Societatea japoneză Ishihara Sangyo Kaisha a încheiat un contract cu ICI pentru a dubla capacitatea instalaţiei de erbicide de la Yokkaichi, ajungînd astfel la 200 t/an. Erbicidul se bazează pe eterul piridilfenilic, care are o acţiune selectivă şi nu afectează recolta. Lucrările vor fi terminate la mijlocul acestui an. Se prevede o cerere mai mare pentru acest produs din Europa şi alte pieţe.

European Chemical News, nr. 1001, oct. 1981, p. 33

L.B.

Societăţile Union Carbide din S.U.A. şi Henkel din R. F. Germania au semnat o convenţie pentru construirea unei instalaţii ce va produce alcooli graşi din grăsimi naturale. Instalaţia

va fi situată în Texas City, va avea o capacitate de 50 000 t/an alcooli graşi şi va intra în funcţiune în anul 1984. Ea se va baza pe tehnologia Henkel. O mare parte a producţiei va fi utilizată pentru obţinerea agenţilor activi de suprafaţă neionici, care se produc prin adiţia derivaţilor oxidului de etilenă la alcoolii graşi.

European Chemical News, nr. 1001, oct. 1981, p. 33

L.B.

O nouă instalaţie de îngrăşăminte va fi construită de societatea Tody Engineering of Japan în Sumatra de nord. Noua instalaţie va fi terminată în anul 1984, va avea o capacitate de 630 000 t/an îngrăşăminte, în special uree, dar şi alţi compuşi.

European Chemical News, nr. 1003 1981, p. 29

L.B.

În U.R.S.S., în cadrul planului 1981–1985 se va construi o nouă instalaţie pentru producerea concentratului de apatită, în Siberia. Instalaţia va avea o capacitate de 700 000 t/an concentrat, se va baza pe zăcămîntul de minereu de apatită de la Oshurkov, va fi situată în apropiere de oraşul Ulan-Ude, la est de lacul Baikal, şi va intra în funcţiune în anul 1986.

European Chemical News, nr. 1003 1981, p. 30

L.B.

Societatea Giyarat Alkalies and Chemicals din India, care şi-a extins recent capacitatea de sodă caustică de la 40 000 la 70 000 t/an, a anunţat proiectul de a mări capacitatea cu încă 33 000 t/an. Ultima extindere s-a făcut în urma creşterii cererii de clor pentru o instalaţie de PVC.

European Chemical News, nr. 1003, 1981, p. 30

L.B.

Societatea japoneză Toyo va furniza în U.R.S.S. utilaje pentru prepararea butadienei. Se va utiliza tehnologia Houdry pentru procesul de dehidrogenare, iar capacitatea va fi de aproximativ 15 000 t/an butadienă. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1984 şi va costa aproximativ 100 mil. dolari.

European Chemical News nr. 1002, oct. 1981, p. 28.

L,B.

În Belgia, societatea UPJOHN a anunţat proiectul de triplare a capacităţii de producţie a produselor farmaceutice şi veterinare la Puurs. Capacitatea pentru cele 4 grupe de produse – cortizonii, antibioticele, hormonii şi antidepresanţii – va fi extinsă în perioada 1981–1984 împreună cu utilajele pentru ambalaj, pentru controlul calităţii şi pentru depozitare. Producţia va creşte de la 54 mil. unităţi/an la 150 mil. în anul 1990.

European Chemical News, nr. 1002 oct, 1981, p. 28.

L.B.

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR
ŞI TEHNICIENILOR
SECŢIA CHIMIE – COMISIA DE CHIMIE
ANALITICĂ

organizează în sala CNIT, din Calea Victoriei Nr. 118 în continuarea ciclului cu tema „ASPECTE ACTUALE ALE CHIMIEI ANALITICE" următoarele conferinţe

29 septembrie 1982: Cum începe documentarea
Maia R. Bayer, ICECHIM–OID

27 octombrie 1982: Sisteme şi tehnici de documentare
Lya Birnbaum, ICECHIM–CCCSAEM

24 noiembrie 1982: Documentare în chimia analitică
G. Deixner, ICECHIM–CCCSAEM

15 decembrie 1982: Scienţiometrie
G. E. Baiulescu, Institutul politehnic Bucureşti

Conferinţele încep la orele 17,00.

din țările socialiste

Dezvoltarea industriei chimice în Uniunea Sovietică

Atît în planul cincinal 1976—1980, cît și în actualul plan cincinal (1981—1985), în Uniunea Sovietică s-a prevăzut dezvoltarea în continuare într-un ritm susținut a industriei chimice și a bazei de materii prime și energetice necesare dezvoltării întregii economii. Astfel, numai în perioada 1976—1980, producția de țiței și de gaze de sondă lichefiate a crescut de peste două ori, iar producția de gaze naturale de 4,3 ori.

Ca urmare a acestui program, noile investiții sînt orientate cu prioritate spre extinderea exploatării materiilor prime și a resurselor energetice, modernizarea capacităților de producție existente prin introducerea unor tehnologii noi cu consumuri mai mici de materii prime și energie, creșterea eficienței economice a întregii producții, îmbunătățirea calității produselor și diversificarea lor, creșterea productivității muncii.

În perioada 1981—1985, producția industriei chimice și petrochimice se prevede a spori cu 30—33%, iar productivitatea muncii cu 28—30%. Una dintre subramurile industriei chimice ce va cunoaște în această perioadă cel mai înalt ritm de dezvoltare este industria microbiologică, a cărei producție va spori cu 80—90% și la care productivitatea muncii se prevede a crește cu 38—42%.

Pentru principalele surse de materii prime și grupe de produse chimice, în perioada 1979—1985 dinamica producției este următoarea:

	1979	1981 plan	1985
— Energie electrică, mrd·kWh	1238	1335	1550—1650
— Țiței, mil. t.	585,6	610	620—645
— Gaze naturale, mrd. m^3	406,6	458	600—640
— Cărbuni, mil. t	718,7	738	770—850
— Îngrășăminte chimice, mil. t.	94,5	113,8	150—155
— Materiale plastice și rășini sintetice, mil. t.	3,5	4,3	6—6,25
— Fibre chimice, mil.t	1,1	1,3	1,6

Dezvoltarea industriei chimice sovietice în actualul plan cincinal implică și o dezvoltare corespunzătoare a industriei construcțiilor de mașini, a cărei producție va spori cu 40%, iar productivitatea muncii cu 31—35%. Industria constructoare de mașini va trebui să asigure în actualul cincinal aparate și instalații pentru industria chimică și de prelucrare a țițeiului, industria microbiologică, industria hîrtiei și celulozei, industria de îngrășăminte și antidăunători, de fibre chimice și materiale plastice, precum și linii tehnologice complete pentru concentrate proteice, drojdii furajere, furfurol și lizină.

Industria de prelucrare a țițeiului se va dezvolta în actualul plan cincinal cu circa 27%. În cadrul acestei dezvoltări, producția de benzină cu indice octanic ridicat se prevede a crește cu 80%, iar în comparație cu anul 1975, cea de polietilenă și benzen va crește de 3 ori, cea de materiale plastice și rășini sintetice de 2 ori, cea de aditivi și uleiuri de 1,8 ori, iar cea de cauciuc sintetic de 1,5 ori. Creșteri importante se prevăd și în industria de detergenți, unde în cadrul actualului plan cincinal se prevede construirea a patru mari complexe noi, avînd fiecare o capacitate de producție de 250 000 t/an.

În comparație cu capacitățile existente la începutul acestui cincinal în rafinării, și anume de 8 mil. t/an pentru linia de distilare atmosferică și în vid, de 1 mil. t/an pentru cea de reformare catalitică și de 1,2 mil. t/an pentru linia de cracare catalitică, pînă la sfîrșitul cincinalului, capacitățile de prelucrare ale acestor instalații vor fi mărite astfel: instalațiile de distilare primară vor dispune de capacități de prelucrare de 12 mil.t/an pe linie tehnologică, iar cele de reformare și cracare de 2,5 mil. t/an pe linie tehnologică.

Pe linia chimizării gazelor naturale, se prevede construirea unui mare complex la Astrahan, precum și a unui număr mare de alte instalații.

În ceea ce privește industria petrochimică, centrul acesteia se va amplasa în vestul Siberiei. La Tobolsk și la Tomsk sînt în curs de construcție mari combinate petrochimice dotate cu rafinării, instalații petrochimice, precum și cu instalații pentru fabricarea cauciucului sintetic. Ca urmare a acestor dezvoltări, producția de cauciucuri sintetice a Uniunii Sovietice în actualul cincinal va spori de 1,5 ori. Pe aceste platforme se vor produce, de asemenea, etilenă și polimeri, benzine, uleiuri și îngrășăminte chimice. La Tomsk se vor produce, de asemenea, 100 000 t/an polipropilenă, care va fi prelucrată în continuare în fibre, folii și articole injectate.

Chem. Techn. 12, 1981

M.L.

Realizări în industria chimică cehoslovacă

Ca și în celelalte țări socialiste, în Cehoslovacia, în cincinalul 1975—1980, industria chimică a cunoscut un indice mai mare de dezvoltare decît indicele mediu al întregii industrii. Producția industriei chimice cehoslovace a crescut în această perioadă cu 30%.

Dinamica producției la principalele produse chimice, în mii t este următoarea:

	1975	1980
Acid sulfuric	1245	1300
Amoniac	863	1000
Sodă calcinată	133	135
Îngrășăminte cu azot 100% N	497	618,3
Îngrășăminte fosfatice 100% P_2O_5	398	370
Antidăunători 100% s.a.	13,8	17
Sodă caustică	257	320
Coloranți organici de sinteză	10,7	13,5
Materiale plastice	428	894
Fibre chimice	140	162,1
din care: fibre sintetice	69,4	100
Cauciuc sintetic	56,7	60
Detergenți	19	21

În perioada 1976—1980, o puternică dezvoltare au cunoscut-o industria de prelucrare a țițeiului și cea petrochimică, punîndu-se bazele unei industrii puternice de polimeri. Astfel, s-au pus în funcțiune combinatele petrochimice de la Bratislava și Litvinov, asigurîndu-se o producție proprie de etilenă, propilenă și de hidrocarburi aromatice, ce constituie baza de materii prime pentru o largă gamă de produse chimice. Ca urmare a acestei dezvoltări, capacitatea de prelucrare a țițeiului a crescut de la 15,9 mil. t. în 1975 la 19 mil. t. în 1980.

În afara grupelor de produse menționate sporuri importante de producție s-au realizat și în industria lacurilor și vopselelor, în industria de medicamente, precum și în industria cosmetică.

Chem. Tech. 12, 1981

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Estimarea proprietăţilor la presiuni ridicate. A fost elaborată o metodă de estimare a proprietăţilor termodinamice la presiuni cuprinse între 0,7 şi 350 kg/cm^2, pe baza datelor experimentale obţinute la presiuni mici şi medii. Pentru aceasta s-a pornit de la o serie de ecuaţii de stare existente, care însă nu erau satisfăcătoare pe un domeniu larg de temperaturi şi de presiuni. Ecuaţiile Redlich-Kwong şi BWR dădeau rezultate bune la presiuni scăzute şi medii, în timp ce ecuaţia Yamada conducea la rezultate exacte numai la presiuni ridicate. De aceea s-a modificat corelaţia Lee-Kesler şi a fost elaborat un program de calcul pentru calculatoarele electronice, obţinîndu-se rezultate foarte bune pe un domeniu larg de temperaturi şi de presiuni.

Yu, W.C., LEE, H. M. şi LIGON, R.M., Hydroc. Process,. **61**, nr. 1, ian. 1982, p. 171—178.

I.B.

Absorbţia etanului indusă de ciocniri în domeniul de micro-unde şi infraroşu. Spectrul de absorbţie, indus de ciocnirile moleculare ale etanului gazos, a fost măsurat la 295 K, în regiunile 50—360 cm^{-1} şi 4—29,6 cm^{-1}. În acest scop a fost folosit un spectrometru Fourier, un laser HCN, un laser FIR şi diferite tehnici de microunde. S-a observat o absorbţie torsională indusă de ciocniri, al cărui centru este la 280 cm^{-1} şi care se suprapune unei absorbţii de rotaţie şi de translaţie, ce poate fi atribuită unei interacţiuni cvadripolare. Pe baza acestei teorii a fost calculat momentul cvadripolar al moleculelor de etan.

DAGG, I.R., SMITH, W., şi READ, L.A.A., Can. J. Phys., **60**, nr. 1, ian. 1982, p. 16—25.

I.B.

Cracarea catalitică a hidrocarburilor alchilaromatice pe catalizatori de SiO_2—$AlPO_4$. Studiul mecanismului reacţiilor. A fost studiat, prin impuls microcatalitic, mecanismul dezalchilării hidrocarburilor alchilaromatice în prezenţă de SiO_2—$AlPO_4$. Au fost folosite două serii de hidrocarburi C_6H_5—R: din seria normală (R = CH_3, C_2H_5 *n*-C_3H_7 şi *n*-C_4H_9) şi din seria α-metilică (R = CH_3,, C_2H_5, *i*-C_7H_3 şi *t*-C_4H_9). S-a constatat că în toate cazurile procesul poate fi descris cu o ecuaţie cinetică Bassett-Habgood, ceea ce confirmă că procesul este de ordinul întîi şi că reacţia chimică este etapa determinată de viteză a procesului. Au fost determinate energiile reale de activare ale reacţiilor de suprafaţă şi s-a observat că sînt aproximativ de acelaşi ordin de mărime, ceea ce înseamnă că starea de tranziţie este aceeaşi pentru toţi alchilbenzenii studiaţi.

DEYA, P.M., COSTA, A., SINISTERRA, J.V. şi MARINAS, J.M., Can. J. Chem., **60**, nr. 1, 1 ian. 1982, p. 35—39.

I.B.

Un catalizator eficient, pe bază de bioxid de titan, pentru scindarea fotochimică a apei. Se descriu prepararea şi proprietăţile unui catalizator redox pentru scindarea apei pe cale fotochimică. Acest catalizator conţine Pt şi RuO_2 codepuşi pe un suport comun, anume bioxid de titan coloidal. Ca sensibilizator a fost folosit tris (2,2'-bipiridin) ruteniu(II) şi ca acceptor de electroni N,N'-dimetil-4,4'-bipiridină. Atît RuO_2, cît şi Pt sînt necesari pentru dezvoltarea de hidrogen şi de oxigen. Se consideră că mecanismul include transferul unui electron de la forma redusă a acceptorului de electroni sau de la sensibilizatorul excitat la banda de conducţie a semiconductorului. Electronul este îndreptat spre centrele de Pt, unde are loc dezvoltarea de hidrogen. În acelaşi timp, RuO_2 acţionează drept catalizator pentru dezvoltarea de oxigen din forma oxidată a sensibilizatorului.

PELIZZETTI, E., VISCA, M., BORGARELLO, E., PRAMAURO, E. şi PALMAS, A., Chim. Ind. (Milano), **63**, nr. 12, dec. 1981, p. 805—909.

E.B.

Metodă eficientă pentru evaluarea activităţii catalizatorului pentru sinteza amoniacului folosind un reactor diferenţial, cu un catalizator preliminar. După cum arată lucrări recente cu privire la catalizatori folosiţi la sinteza amoniacului, evaluarea acestor catalizatori se mai efectuează încă în reactoare integrale, cu mai multe canale, cu viteze liniare ale gazului destul de reduse, în condiţii diferite de caracteristica unui reactor izotermic cu flux cu piston. Din această cauză rezultatele obţinute nu sînt comparabile. În articol se prezintă o metodă simplă şi eficientă pentru evaluarea activităţii unui catalizator folosit la sinteza amoniacului. Aparatura constă dintr-un sistem de pregătire a amestecului de azot—hidrogen, catalizatorul preliminar reactoarele de măsurare şi partea analitică. Amestecul de azot—hidrogen se obţine prin descompunerea amoniacului pe un catalizator de nichel. După trecerea lui peste cărbune activ şi site moleculare, precum şi comprimare la presiunea necesară, este trecut în reactoare. Catalizatorul preliminar un reactor integral cu o cantitate mare de catalizator de fier. Reactorul de măsurare permite cercetarea mai multor probe de catalizator în acelaşi timp. Sînt indicate două variante pentru modul de lucru al reactorului de măsurare. Cu metoda propusă se pot efectua măsurători eficiente în tot domeniul de presiune, temperatură şi compoziţie de gaze, care interesează.

GOLEBIOWSKI, A., STOLICKI, K. şi BARCICKI, Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 1, ian. 1982, p. 36—38.

E.B.

Obţinerea n-dodecenei prin dehidrogenarea n-dodecanului peste Pt. Influenţa suportului de catalizator. Dehidrogenarea unor parafine normale cu catenă lungă (C_8-C_{16}) la monoolefinele corespunzătoare poate fi condusă eterogen, în faza de vapori, peste metale din grupa a VIII-a, în special Pt. Reacţia este totdeauna însoţită de reacţii nedorite de cracare, aromatizare, izomerizare etc. Era interesant să se facă o comparaţie între unii catalizatori de Pt, la care suportul a fost fie o alumină comercială, cu aciditate redusă, tipică, fie un oxid intrinsec neacid, BeO. Acesta din urmă a fost ales datorită temperaturii Tamman ridicate şi durabilităţii mai bune la temperatura reacţiei. S-a adăugat şi Ir (Pt/Ir circa 4) pentru a se lungi viaţa catalizatorului. Ambii oxizi testaţi au dovedit a fi bune suporturi pentru reacţia de dehidrogenare a *n*-dodecanului la *n*-dodecenă, manifestînd conversie şi selectivitate acceptabile industrial. Însă, făcînd abstracţie de costul mai mare şi natura toxică, catalizatorul pe suport de BeO are performanţă mai bună în ceea ce priveşte productivitatea şi regenerabilitate, probabil din cauza naturii intrinsec neacide a suportului.

FORNI, L., Chim. Ind. (Milano), **63**, nr. 12, dec. 1981, p. 797—800.

E.B.

Natura speciilor formate pe suprafaţa platinei pe suport după adsorbţia olefinelor. Chimiosorbţia olefinelor pe platină dă naştere la formarea atît a speciilor cu legături π, cît şi a celor cu legături σ, raportul lor depinzînd de starea respectivă a suprafeţei catalizatorului (temperatură, prezenţa hidrogenului etc.) Prezenţa speciilor cu legături π este indicată atît de deplasarea în jos a benzii oxidului de carbon coadsorbit, cît şi de transmisia redusă în regiunea 3 000—3100 cm^{-1}. Rezultatele experimentale sugerează că forma reactivă, care este hidrogenată cu uşurinţă, este fixată prin legături π de suprafaţă. Partea rămasă fixată prin legături σ carbon-metal nu are influenţă asupra poziţiei benzii CO. Se emite de asemenea şi ipoteza unei rearanjări a atomilor de metal de suprafaţă, sub acţiunea hidrocarburilor.

PALAZOV, A., SÁRKÁNY, A., BONEY, CH. şi SHOPOV, D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **108**, nr. 4 1981, p. 343—349.

A.W.

Studiul unor catalizatori eterogeni cu ajutorul unor metode moderne de analiză a suprafeţelor. Catalizatorii eterogeni sînt alcătuiţi în general dintr-o multitudine de elemente ca un sistem în neechilibru. Cataliza eterogenă se produce la suprafaţa unor solide. Deoarece straturile superioare din atomi au deseori o altă compoziţie decît granula catalizatorului, din cauza depunerilor de promotori, inhibitori sau otrăvurilor de catalizator, pentru înţelegerea catalizei eterogene sînt necesare informaţii cu privire la structura straturilor superioare din atomi. Principiul diferitelor metode pentru analiza suprafeţelor şi aplicaţiile lor în practică este reprezentat în diferite publicaţii. Pentru studiul catalizatorilor eterogeni s-au impus mai ales patru metode: spectroscopia electronică la analiza chimică (SEAC), spectroscopia electronilor Auger (SEA), spectroscopia de masă a ionilor secundari (SMIS) şi spectroscopia de difuziune a ionilor. Comun primelor trei procedee este faptul că analizează particule secundare, de exemplu electroni sau ioni, care sînt emise sub influenţa particulelor primare de pe suprafaţa probei. Faptul că particulele secundare analizate străbat numai distanţe mici în solid, fără ca să fie neutralizate sau difuzate neelastic, condiţionează sensibilitatea suprafeţei a acestor procedee. La spectroscopia de difuziune a ionilor, ioni de gaz nobil sînt difuzaţi pe stratul cel mai înalt al atomilor. La un unghi de difuziune definit, energia ionului difuzat depinde numai de masa partenerului la ciocnire. Metodele sînt discutate pe larg, cu avantajele şi dezavantajele lor. Se arată că, pe lîngă informaţii cu privire la compoziţia straturilor superioare din atomi, interesează şi informaţiile cu privire la structura straturilor mai profunde, mai ales dependenţa concentraţiei în element individual de distanţa de la suprafaţă. În principiu, aici se completează diferite metode de analiză. În final se mai discută diferite probleme care se ivesc la studiul catalizatorilor eterogeni, stabilirea mărimii cristalitelor, respectiv a suprafeţei active, limitele analizei unor catalizatori industriali.

MROSS, W.D. şi KRONENBITTER, J., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 1, ian. 1982, p. 33—40.

E.B.

Determinarea activităţii şi a selectivităţii catalizatorilor pentru procesele de hidrogenare eterogenă în funcţie de consumul total de hidrogen, A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a activităţii şi a selectivităţii catalizatorilor pentru procesele de hidrogenare selectivă în funcţie de cinetica procesului de consum total al hidrogenului introdus în proces. A fost elaborat un model matematic care permite utilizarea generalizată a metodei. Noua metodă a fost verificată în procesul de hidrogenare al hidrocarburilor nesaturate, în fază lichidă, pe catalizatori de nichel.

SPEVACEK, V., PRCHLIK, J., ZAPLETAL V şi VECERNIKOVA, E., Chem. Prum. 32 (57) nr. 1, ian. 1982, p. 12—15.

G.G.

Catalizatori pe bază de vanadiu pentru oxidarea SO_2 fabricaţi din cenuşa combustibililor lichizi, Combustibilii lichizi obţinuţi din fracţiuni petroliere conţin circa 0,013% V_2O_5, ceea ce reprezintă o cantitate suficientă pentru a valorifica cenuşa acestor combustibili pentru producerea unor catalizatori cu vanadiu. Cenuşile conţin pînă la 80% oxizi de vanadiu, restul fiind format din compuşi de fier, nichel, sulf, carbon, sodiu, potasiu, siliciu. A fost elaborată o tehnologie pentru obţinerea directă din cenuşă a unor catalizatori, avînd un conţinut mediu de 6—7% V_2O_5, 10—12% K_2O şi 10—16% SO_2. Catalizatorii obţinuţi prezintă o bună activitate catalitică la temperaturi de 400—600°C, o bună stabilitate termică şi mecanică, o mare stabilitate în exploatare. Verificarea industrială a catalizatorilor, făcută pe loturi de cîteva sute de tone, a confirmat aplicabilitatea acestora în procesul de oxidare a SO_2 pînă la SO_3.

LASIEWICZ, K. şi LOJEWSKA, D., Chemik. (R.P.P.), **34**, nr. 11—12, noiemb.-dec. 1981, p. 234—236.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Microdeterminarea ionilor de mercur (II) şi de sulfură cu un azocolorant de piridinol. S-au studiat spectrofotometric echilibrele de complexare a mercurului (II) şi acidului (2'-amino-3'-hidroxipiridil-4'-azo) benzen-4-sulfonic (AHP-4S), un azocolorant de piridinol solubil în apă. S-a propus o metodă spectrofotometrică selectivă şi sensibilă pentru microdeterminarea mercurului (II). S-au calculat compoziţia, domeniul de valabilitate a legii lui Beer şi cel de concentraţie optimă, utilizînd metode grafice. Folosind principiul reacţiei schimbului de liganzi, acest complex s-a utilizat în determinarea spectrofotometrică a ionilor sulfură în soluţie apoasă. Această metodă este simplă, rapidă, iar sensibilitatea determinării ionilor sulfură este de 0,67 ng/cm^2.

CHAUHAN, O.S., VARMA, Y.S., SINGH, I., GARG, B.S., şi SINGH, R.P. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **108**, nr. 4, 1981, p. 351—355.

A.W.

Determinarea fotometrică a plumbului cu ditiopirilmetan. S-a studiat reacţia de formare de complecşi a bis-(2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-tion-4-il)-metanului (DTM) cu Pb^{2+}. În mediu de acid acetic se formează un complex galben cu compoziţia reactiv: metal = 2:1, cu λ_{max} = 390 nm. Limita de detecţie a reacţiei este de 1,1 g/mL Pb^{2+}, legea lui Beer este valabilă în domeniul 1,1—37,6 μg/mL Pb^{2+}. Determinarea de Pb nu este perturbată de Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Y, La, Sc, Gd, Zn, Ni, Cr, Al, Cd, Be, Ti, Co, In, Ga, Cu; deranjează As, Sn, Mo, Te, Bi şi oxidanţii. S-a elaborat o metodă pentru determinarea conţinutului de plumb al preparatelor chimice. Coeficientul de variaţie al metodei este 3,1—4,9%.

BUSEV, A.I., TROFIMOV, N.V. şi NENNING, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **108**, nr. 4, 1981, p. 363—368.

A.W.

O colorimetrie cu schimbători de ioni, îmbunătăţită, pentru determinarea unor urme de fosfat. Colorimetria cu schimbători de ioni se bazează pe formarea unui complex de metal, colorat, transferarea unei părţi de răşină într-o celulă şi determinarea colorimetrică a complexului de pe faza răşină. Metoda a fost aplicată şi la determinarea fosfatului. Fosfatul a fost concentrat pe un schimbător de ioni încărcat cu molibdat şi apoi determinat sub formă de complexul albastru de molibden. În articolul prezentat se descrie o metodă îmbunătăţită pentru determinarea unor urme de fosfat. Ea este caracterizată prin sensibilitate şi selectivitate. Răşina schimbătoare de ioni este de tip Amberlyst 15 şi A-27, în forma RSO_3H, respectiv $RN(CH_3)_2Cl$, cele două tipuri, sub formă de suspensii, fiind amestecate în anumite proporţii. Fosfatul este concentrat sub formă de complexul de albastru de molibden pe schimbătorii de ioni, după care urmează filtrarea materialului prin hîrtie de filtru şi măsurarea absorbanţei complexului din stratul subţire de pe răşină. Curba de calibrare arată o proporţionalitate în domeniul de concentraţii 1—6 p.p.b. (μg.l^{-1})P ca fosfat. Absorbanţa netă pentru 6 p.p.b. P a fost 0,550±0,038. Metoda propusă este adecvată pentru determinarea fosfaţilor în ape.

MATSUHISA, K., OHZEKI, K. şi KAMBARA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 9, sept. 1981, p. 2675—2677.

E.B.

Determinarea oxizilor de azot din gaze de eşapament de la autovehicule cu ajutorul unor electrozi sensitivi la azotat. Dintre multiplele substanţe toxice conţinute în gazele de eşapament al autovehiculelor, atenţie deosebită trebuie acordată oxizilor de azot. Metoda propusă de autori pentru determinarea acestora se bazează pe trecerea oxizilor de azot în azotat şi determinarea concentraţiei în azotat cu ajutorul unui electrod sensibil la azotat. În acest scop, probe cu gaze de eşapament sînt culese în vase calibrate şi menţinute cîteva ore peste o soluţie de absorbţie. O cantitate echivalentă din această soluţie, care conţine un amestec de azotit şi azotat, este tratată cu un oxidant,

pentru trecerea azotitului în azotat după care se determină, cu un electrod din membrană lichidă, concentrația totală de oxid și bioxid de azot din proba de gaz. Pentru eliminarea influențelor componentelor însoțitoare se folosește un procedeu cu adaos de etalon. Limita inferioară a identificării depinde de parametrii electrozilor, fiind 150 – 200 mg/m³ NO_2. Devierea standard relativă este 3,8%.

VOIGT, H. și BERGERT, K.-D., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 11, noiemb. 1981, p. 584—586.

E.B.

Determinarea potențiometrică a tetrafluoboraților din băile galvanice. Prin metodele uzuale, acidul boric și tetrafluoboratii care intră în compoziția electroliților pentru băile de galvanizare se determină după o fierbere îndelungată a electrolitului cu clorură de calciu cu alte săruri. A fost elaborată o nouă metodă analitică, nedistructivă, pentru dozarea acestor compuși, bazată pe titrarea potențiometrică a ionilor BF_4^- cu cristalviolet, folosind un electrod indicator. În cazul prezenței în electrolit și a acidului boric, acesta se trece în prealabil în acid tetrafluoboric. Metoda este suficient de precisă (eroarea maximă ±1%), iar durata determinării este de 20 min.

GURIEV, I.A., KORENMAN, I.M., și KUȚOVSKAIA, V.V., Zav. Lab. **48**, nr. 1, ian. 1982, p. 14—15.

G.G.

Aplicațiile spectroscopiei în ultraviolet la analiza fracțiunilor petroliere. Sînt prezentate diferitele aplicații ale spectroscopiei în ultraviolet la analiza hidrocarburilor din fracțiunile petroliere și posibilitățile de cuplare a acestei metode cu alte procedee de analiză. Sînt studiate aspecte ale analizei țițeiurilor, ale diferitelor fracțiuni petroliere de interes comercial, ale hidrocarburilor aromatice polinucleare și ale compușilor cu sulf, azot și oxigen existenți în fracțiunile de petrol, subliniindu-se posibilitățile controlului rapid și eficient a calității acestor fracțiuni prin metode spectroscopice. De asemenea, sînt prezentate limitațiile tehnicii spectroscopice ultraviolete în diferite domenii de aplicare.

RAMASWAMY, V., J. Scient. Ind. Res., **40**, nr. 9, sept. 1981, p. 584—595.

I.B.

Analiza, prin spectrometria de absorbție atomică, a unor aliaje slab—mediu—înalt aliate. Determinarea cromului și molibdenului. La analiza oțelurilor, problema care se pune este interferența fierului, care se manifestă mai ales asupra cromului și molibdenului. Această interferență a fierului este funcție de raportul metal/fier. Există două căi posibile de rezolvare a problemei: diverse tipuri de flacără; folosirea unui tampon. Dorind să definească condițiile optime de lucru, autorii au luat în considerare elementele crom și molibden, în special, și au efectuat un studiu al interferenței fierului la diferite concentrații, diverse linii de rezonanță și în condiții variabile de flacără. Ca flăcări, au fost folosite flăcări aproape stoichiometrice acetilenă—aer și acetilenă protoxid. Pentru atac a fost folosită o singură soluție. Pentru analiza cromului în aliaje slab și mediu aliate s-a folosit o flacără acetilenă—aer și un tampon de clorură de amoniu; la oțeluri înalt aliate, cu conținut de crom peste 4 – 5%, se recomandă tamponul menționat, flacăra de acetilenă—aer și linia de rezonanță la 359 nm. În ceea ce privește molibdenul, efectele interferenței fierului sînt analoage celor observate la crom. Aluminiul exercită o influență cu atît mai mare cu cît este mai mare concentrația de molibden în oțel. Se recomandă folosirea tamponului și flăcării acetilenă—protoxid pentru analiză. Sînt confruntate rezultatele obținute pentru analiza prin absorbție atomică cu valorile certificate prin standarde pentru crom și molibden în oțeluri diferit aliate.

GRIMALDI, R., PELLEGRINO, G., CHIARIONI, M. G. și RANDI, G. Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 12, dec. 1981, p. 801—804.

E.B.

O nouă metodă chimico-spectrală pentru determinarea tantalului și niobiului în apele naturale. Prezența tantalului și niobiului în apele naturale poate servi drept indiciu pentru identificarea unor zăcăminte ale acestor metale rare. Deoarece cantitățile în care apar Nb și Ta în ape sînt extrem de mici, a fost elaborată o nouă metodă de identificare a acestora, care constă într-o concentrare preliminară a probelor de apă pe cărbune activ, în prezență de cupferonă, urmată de analiza spectrală pe un spectrograf cu un mare grad de dispersie. Limitele relative de identificare în cazul prelucrării unei probe de apă de 1 litru sînt: 0,3 mg/l pentru tantal și 0,2 μg/l pentru niobiu. Eroarea relativă standard a metodei este sub 0,2.

ZAGUZIN, V.P., ZAGUZINA, T.A. și POGREBNEAK, I.F., J. Analit. Him., 37, nr. 2, febr. 1982, p. 265—267.

G.G.

Determinarea modificării α-Al_2O_3. O caracteristică deosebit de importantă a oxidului de aluminiu utilizat în electroliză, o constituie conținutul de modificare α. Autorii au pus la punct o nouă metodă de determinare a α-Al_2O_3, care se bazează pe măsurarea luminiscenței cromului, prezent ca impuritate în alumină, avînd o luminiscență liniară caracteristică numai pentru compusul α-Al_2O_3. Cr. Determinarea se efectuează cu ajutorul unui spectrofotometru. Metoda propusă este rapidă și precisă.

TAKEEVA, O.A., SMIRNOVA, T.P. și VELIKODNÎI, I.A., J. Analit. Him., 37, nr. 2, febr. 1982, p. 230—232.

G.G.

Analiza termică a unor preparate comerciale moi. 1. Controlul compoziției unor unguenți și creme farmaceutici. Controlul compoziției unor unguenți și creme farmaceutici include identificarea și determinarea componentelor active ca și identificarea bazelor de unguent și ingredientelor acestora, pe lîngă emulgatori, materiale de umplutură și antioxidanți. Din acest motiv este necesar să se separe componentele active de bazele unguentelor. Pe baza datelor din literatură s-a constatat că problema controlului calitativ și cantitativ al compoziției unor unguenți și creme farmaceutici prin metode termoanalitice, analiză termodiferențială, analiză termogravimetrică și analiză termogravimetrică diferențială nu a fost bine investigată. Ca urmare, autorul a întreprins un studiu asupra a 85 de unguenți și creme farmaceutice, folosindu-se de analiza termică și termogravimetrică. După descompunerea produselor farmaceutice în componente active și bazele unguenților, a fost studiată influența bazei asupra descompunerii termice a componentului activ. Identificarea componentelor în parte și cercetarea cantitativă a compozițiilor au fost făcute cu ajutorul curbelor de analiză termodiferențială, termogravimetrică, termogravimetrică diferențială, dovedindu-se valabilitatea acestor metode pentru control, rezultatele obținute în studiu fiind în bună concordanță cu cele calculate după informațiile producătorilor. Evaluarea statistică a rezultatelor arată că metoda termogravimetrică (termogravimetrică diferențială) se caracterizează printr-o înaltă acuratețe și precizie, dar prin slabă sensibilitate.

WESWLOWSKI, M., Pharm. Ind., 43, nr. 11, noiemb. 1981, p. 1138—1145.

E.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Stabilitatea termică a fosfaților de calciu. Fosfații de calciu au numeroase utilizări tehnologice în domeniul industriei anorganice (producerea fosfaților furajeri, obținerea fosforului elementar, fabricarea luminoforilor ș.a.), procese în care fosfații de calciu sînt supuși la tratamente termice la temperaturi de 1500 – 2000°C. Cercetarea experimentală a stabilității termice a pirofosfatului de calciu, a fosfatului tri- și tetracalcic și a fluoapatitului, a arătat că pirofosfatul de calciu este stabil în aer pînă la temperatura de 1800°C, iar, în vid și în curent de argon,

în acelaşi interval termic, se descompune pînă la fosfat tricalcic. La temperaturi de 1400—1900°C, fosfaţii tri- şi tetracalcic sînt termic stabili în aer, vid şi argon. Fluoapatitul se descompune în vid la temperaturi de peste 1600°C, cu degajare de fluor sub formă de POF_3.

DZIUBA, E.D., SOKOLOV, M.T., şi VALIUKEVICI, L.P, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 1, ian. 1982, p. 107—110.

G.G.

Formarea hidrurii de paladiu şi influenţa hidrogenului asupra structurii cristaline a paladiului. În ultimii ani au fost studiate în amănunţime sistemele de paladiu—hidrogen, atît datorită influenţei hidrogenului asupra proprietăţilor mecanice ale acestuia, cît şi pentru posibilităţile de stocare a hidrogenului în rezervoare metalice. Experimental, s-a constatat că hidrogenul este încorporat la suprafaţa structurii cristaline a paladiului, fie sub forma unei soluţii solide, fie prin formarea hidrurii de paladiu. Este prezentată variaţia rezistenţei electrice a electrozilor de paladiu în soluţii de acizi tari şi slabi cu timpul de absorbţie, respectiv, de desorbţie, a hidrogenului.

LEWIS, F.A., Plat. Met. Rev., **26**, nr. 1, ian. 1982, p. 20—27.

I.B.

Fluorurile carbonilice ale elementelor tranziţionale. Ca şi alţi carbonili halogeno-metalici, fluorurile carbonilice ale metalelor tranziţionale studiate au fost preparate atît prin tratarea cu fluoruri metalice ale carbonilului, cît şi prin reacţia pentafluorurii metalice cu oxid de carbon. Alegerea metodei optime depinde în primul rînd de natura metalului. Astfel, halogeno-carbonilii de ruteniu, $[RuX_2(CO)_2]_n$ (X = Cl, Br, J), au fost sintetizaţi prin acţiunea CO asupra trihalogenurii de ruteniu anhidre la 210—290°C, tendinţa de formare a halogeno-carbonililor scăzînd în ordinea: $RuCl_2 > RuBr_3 > RuJ_2$.

MISRA, S.N., J. Scient. Ind. Res., **40**, nr. 11, noiemb. 1981, p. 709—714

I.B

Separarea prin extracţie cu sulfoxizi a amestecurilor de Cr(VI)—Mo(VI)—W(VI), Zr(IV)-Hf(IV) şi Se(IV)—Te(IV). A fost studiată extracţia cu sulfoxizi dialchilici şi diarilici a unor amestecuri de metale, în soluţie de acid clorhidric, care fac parte din aceeaşi perioadă: Cr(VI), Mo(VI), W(VI); Zr(IV), Hf(IV); Se(IV), Te(IV). Prin alegerea judicioasă a condiţiilor de extracţie s-a reuşit o bună separare a acestor metale. Ca solvenţi s-au folosit di-*n*-pentilsulf-oxidul, di-*n*-octilsulfoxidul şi difenilsulfoxidul. A fost caracterizată natura speciilor metalice care pot fi extrase cu ajutorul acestei metode.

REDDY, A.S. şi REDDY, B.R., Can. J. Chem., **60**, nr. 1, 1 ian. 1982. p. 40—43.

I.B.

Influenţa iradierii cu neutroni asupra proprietăţilor magnetice ale carburilor de zirconiu. S-au cercetat valorile variaţiei susceptibilităţii magnetice ale carburilor de zirconiu, în domeniul compoziţiilor C/Zr = 0,65—0,97, sub efectul iradierii cu neutroni, la diferite intensităţi ale sursei. S-a constatat că, în urma iradierii, apar o serie de deformări plastice, care au drept consecinţă variaţii ale susceptibilităţii magnetice, corelate cu modificarea structurii electronice a carburii de zirconiu în apropierea defectelor structurale.

MARKIN, V.I., SAVIN V.I., ŞEVCENKO, A.S. şi ANDRIEVSKI, R.A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 1, ian. 1982, p. 50—53.

G.G.

Sinteza şi caracteristicile fizico-chimice ale $Bi_2Ru_2O_7$. În fabricarea aparaturii radioelectronice moderne se utilizează în ultimul timp rezistori pe bază de oxizi de ruteniu, care tind să înlocuiască materialele folosite în prezent (pelicule păstoase pe bază de argint—paladiu). Pe această linie s-a pus la punct sinteza compusului $Bi_2Ru_2O_7$, pe două căi: 1) prin reacţie în fază solidă pornind de la oxizii componenţi, Bi_2O_3 şi RuO_2; 2) prin reacţia dintre compuşii organo metalici de Bi şi Ru (abietatul de Bi şi terpensulfura de Ru); urmată de calcinarea produsului reacţiei la 800—1000°C. S-a stabilit că proprietăţile de rezistor a $Bi_2Ru_2O_7$ obţinut prin sinteză indirectă sînt superioare.

KOMAROV, V.P. şi SAPLIGHIN, I.S., J. Neorg. Him., **27**, nr. 2, febr. 1982, p. 292—296.

G.G.

Studiul proprietăţilor optice şi spectrale ale monocristalelor $La_2Zr_2O_7$-$Nd_2Zr_2O_7$. Sistemul Ln_2O_3—ZrO_2 prezintă un deosebit interes practic, materialele din acest sistem fiind considerate de perspectivă pentru producerea unor materiale refractare cu proprietăţi speciale. Folosind drept materii prime oxizii corespunzători, Ln_2O_3 şi ZrO_2, precum şi oxizi de neodim, s-au obţinut monocristale mixte în sisteme binare şi ternare, de compoziţia: $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$ şi $(La_{1-x}Nd_x)_2Zr_2O_7$. Studiul caracteristicilor optice şi spectrale ale monocristalelor a arătat că acestea au proprietăţi luminiscente remarcabile.

ARSENIEV, P.A., BAGDASAROV, H.S., POTEMKIN, A.B., şi REAZANŢEV A.D., J.N. Neorg, Him, **27**, nr. 2, febr. 1982, p. 297—298.

G.G.

Cu privire la structura şi proprietăţile zirconaţilor şi hafniaţilor elementelor pămînturilor rare. Soluţiile solide de tipul $Ln_2Zr_2O_7$ şi $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy Yb), cristalizate în sistemul cubic, constituie materiale caracterizate printr-o mare stabilitate chimică şi termică şi datorită acestor proprietăţi au o serie de utilizări în construcţia reactoarelor nucleare. Folosind metodele analizei Roentgen, cristalooptice şi microscopia electronică, autorii au determinat caracteristicile cristaline şi electronice ale materialelor din clasa celor de mai sus. S-a stabilit o scădere a coeficienţilor de dilatare termică a zirconaţilor şi hafniaţilor cu creşterea numărului de ordine a elementelor pămînturilor rare, inversă cu creşterea temperaturii de topire în cadrul seriei.

ZOS, E.I., FOMICEV, E.N., KALAŞNIK. A.A. şi ELISEEVA G.G., J. Neorg. Him, **27**, nr. 1, ian. 1982, p. 95—99.

G.G.

Studiul Mössbauer al complecşilor de fier(II) şi fier(III) ai unor liganzi donori cu azot, oxigen şi sulfur. Reducerea fierului (III) prin grupa mercaptidică. S-au studiat reacţiile de formare de complecşi de Fe(II) şi Fe(III) cu semicarbazone şi tiosemicarbazone de acid piruvic şi acid fenilpiruvic, prin măsurători magnetice şi spectroscopia Mössbauer. Cu Fe(II), toţi liganzii formează complecşi octaedrici hexacoordinaţi de tipul Fe(ligand-H_2). Cu semicarbazonele de Fe(III) se formează complecşii cu compoziţia [Fe(ligand-H_2](OH). Pe de altă parte, tiosemicarbazonele reduc mai întîi Fe(III) la Fe(II), după care formează complecşi de Fe(II) de tipul Fe(ligand-H_2).

SAWHNEY, G.L., BAIJAL, J.S., CHANDRA, S. şi PANDEYA, K.B., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **108**, nr. 4, 1981, p. 325—332.

A.W

Studiul complecşilor metalici ca antioxidanţi. A fost aplicată tehnica de captare a radicalilor liberi la reacţia homolitică a hidroperoxizilor alchilici terţiari cu acizii dialchilditiocarbamidici. În acest mod s-a constatat că se formează complecşi ai metalelor de tranziţie, care reacţionează la 303 K cu hidroperoxizi, eliberînd radicali liberi. Au fost obţinute date cinetice cantitative prin dezintegrarea substanţelor care captează radicalii liberi şi s-a observat că această dezintegrare este de cele mai multe ori de ordinul zero. Ordinul de reacţie se modifică în cazul concentraţiilor ridicate ale complexului, întrucît acesta reacţionează cu radicalii intermediari cu formarea unor produse mai stabile.

HOWARD, J.A. şi YAMADA, T., Can. J. Chem., **60**, nr. 2, 15 ian. 1982, p. 224—228.

I.B.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Obţinerea peliculelor epitaxiale de siliciu aliate cu galiu, prin sublimare în vid. În vederea studierii mai aprofundate a fenomenului de epitaxie moleculară, s-a cercetat alierea cu galiu a unui substrat format din plăcuţe de siliciu de tip *n*, avînd o rezistenţă specifică de 0,08 şi 0,2 Ohm-m, cu orientarea (110). Alierea cu galiu s-a efectuat la temperaturi de 620— 790°C, viteza de creştere a peliculelor aliate obţinute variind între 0,1 şi 1,6 nm/s. Au fost determinate caracteristicile peliculelor epitaxiale obţinute în funcţie de condiţiile de creştere.

GUGHIN, V.A., POSTNIKOV, V.V., KOMRAKOVA, T.D. şi RUBŢOVA, R.A., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 1, ian 1982, p. 5—7.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza acetaţilor de etilenglicol catalizată de iodură de potasiu şi acetat de metal. Acum cîţiva ani a fost dezvoltat un nou proces pentru sinteza etilenglicolului prin intermediul mono-şi diacetaţilor de etilenglicol, care pot fi hidrolizaţi cu uşurinţă la etilenglicol şi acid acetic. Procesul include acetoxilarea etilenei cu catalizator KI—acetat de metal. Cum mecanismul acestei acetoxilări nu este cunoscut în detaliu, autorii au întreprins un studiu al acestei probleme. S-au testat activităţile catalitice ale unor sisteme binare KI—acetat de metal la oxidarea în fază lichidă a etilenei în acid acetic. Dintre sistemele catalitice studiate, cel mai activ pentru oxidare s-a dovedit a fi sistemul KI—$Mn(OAc)_2$. Produsele principale ale reacţiei au fost: monoacetat de etilenglicol, diacetat de etilenglicol, etilenglicol, $AcOCH_2CH_2OCOCH_2OH$ (1), $HOCH_2CH_2OCOCH_2OAc$ (2), $AcOCH_2CH_2OCOCH_2OAc$ (3), $ICH_2CH_2OCOCH_2OAc$ (4), ultimele patru produse fiind desemnate ca„produse cu puncte înalte de fierbere". Produsul (3) este un produs nou descoperit. Randamentele în produsele principale ale reacţiei au fost următoarele: monoetilenglicolul este produsul principal al reacţiei la 15 min; randamentele în monoetilenglicol, produsul (2) şi produsul (4) au fost maxime la 60 min, iar cele de diacetat de dietilenglicol, etilenglicol, produsul (3) şi produsul (1) cresc cu timpul de reacţie. Se consideră că reacţia catalitică are loc prin intermediul ICH_2CH_2OH, care se formează prin oxidarea etilenei cu HIO (rezultat la rîndul lui din oxigen şi iod). Se discută mecanismul reacţiei.

SHIMIZU, K. şi IMAMURA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 10, oct., 1981, p. 3200—3204.

E.B.

Oxidarea, într-o singură etapă, a olefinelor la compuşi α-fenilselenocarbonilici. Dezvoltările recente în chimia compuşilor organoselenici a condus la o gamă largă de aplicaţii la sinteză a compuşilor α-fenilselenocarbonilici. Ei au folosit la introducerea regioselectivă a diferitelor grupe funcţionale, în special a nesaturării. Adiţia 1,2 electrofilă a unor specii PhSeX (Ph = fenil) constituie o metodologie potenţială pentru introducerea unei duble funcţionalităţi în legături duble carbon—carbon. Dacă în acest proces grupa CH—X este convertită simultan într-o grupă carbonil, rezultă că compuşi α-fenilselenocarbonilici pot fi obţinuţi direct din olefine. În articol se descrie o cale eficientă pentru reacţia de oxoseleninare, într-o singură etapă, a olefinelor în vederea obţinerii unor compuşi α-fenilselenocarbonilici. S-au folosit trei tipuri de reactivi: $(C_6H_5Se)_2$—Br_2-$(Bu_2Sn)_2O$, $(C_6H_5Se)_2$-*terţ.*-BuOOH şi $(C_2H_2Se)_2$-$(C_6H_5SeO)_2O$. Se discută mecanismul reacţiei.

SHIMIZU, M. şi KUWAJIMA, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 10, oct. 1981, p. 3100—3105.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Folosirea graficelor pentru estimarea parametrilor combustiei. Este propusă o diagramă care permite estimarea consumului de aer necesar pentru combustie, a excesului de aer şi a conţinutului de bioxid de carbon din gazele arse. Diagrama a fost elaborată pe baza următoarelor relaţii: $W = 1{,}25\ QC_1\alpha$; $V = W(460+T)/2361$; $\%CO_2 = C_2/\alpha$, în care Q este sarcina cuptorului, C_1, C_2 sînt constante care depind de natura combustibilului utilizat, α este coeficientul de exces de aer, W — cantitatea de aer, V — volumul de aer, T — temperatura de intrare a aerului, iar $\%CO_2$ — conţinutul volumetric de CO_2 în gazele de ardere. Este prezentat un exemplu de calcul şi, pe această bază, modul de utilizare a diagramei propuse.

GANAPATHY, V., Hydroc. Process, **61**, nr. 2, febr. 1982, p. 106—107.

I.B,

Determinarea treptei de alimentare optime a unei coloane de distilare. Corelaţia Gilliland permite determinarea rapidă şi uşoară a numărului de trepte şi a raţiei de reflux a unei coloane de distilare. De multe ori, pentru stabilirea numărului minim de trepte teoretice, se foloseşte ecuaţia Fenske, iar raţia minimă de reflux se obţine cu relaţia Underwood. Una dintre problemele importante, care se pune la dimensionarea coloanelor de distilare, este determinarea treptei optime de alimentare pentru diferite condiţii de operare, ceea ce poate fi rezolvat cu uşurinţă cu ajutorul unui calculator electronic. Sînt prezentate cîtevea exemple de aplicare a metodei pentru distilarea unor amestecuri de hidrocarburi aromatice.

CHIANESE, A., CAMPANA, H. şi PICCIOTTI, M., Hydroc. Process.., **61**, nr. 1, ian. 1982, p. 133—137.

I.B,

Optimizarea operaţiei de piroliză în furnal incluzînd depunerea de cocs. Scopul lucrării este prezentarea unei aplicaţii tipice a unui model de simulare mecanistic pentru piroliza hidrocarburilor în vederea optimizării operaţiilor în furnal. Sînt analizate cele mai importante implicaţii legate de formarea de cocs în interiorul serpentinelor de piroliză, şi anume: creşterea dopurilor de presiune, creşterea temperaturilor de vîrf în serpentine, micşorarea selectivităţii la producerea de olefine, reducerea eficienţei camerei de ardere. Ca altă aplicaţie sînt investigate condiţiile optime de lucru ale aceluiaşi furnal care este forţat să opereze cu 75% din capacitatea proiectată. Se consideră că nu poate fi dată o soluţie optimă, întrucît intervin constrîngerile particulare ale instalaţiei sau sarcinile de producţie.

RANZI, E., DENTE, M., PIERUCCI, S. şi BARENDREGT, S., Ing. Chim. Ital. **17**, nr. 11.—12, noiemb.-dec. 1981, p. 77—81.

E.B.

Aplicarea modelării matematice la creşterea capacităţii unor reactoare cu coloană de bule industriale. În articol se descrie calcularea în prealabil a diferitelor variante posibile de intensificarea capacităţii unui reactor cu coloană de bule industrial în vederea fabricării acetaldehidei prin adiţia apei, pe cale catalitică, la acetilenă. Pe baza unui model matematic, pentru a cărui verificare şi adaptare există date ale instalaţiei industriale, sînt calculate stări de funcţionare staţionare. Studiul parametrilor este efectuat pe baza unei temperaturi de reacţie şi unei activităţi a catalizatorului constante. Au fost formulate şi rezolvate trei variante fundamentale de model. La aceste modele mai pot exista două variante ale rezolvării matematice, care sînt în legătură de dependenţa parametrilor modelului de coordonata locală în reactor.

HERTWIG, K. şi WERNER, H., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 1, ian. 1982, p. 3—6.

E.B

INDUSTRIE ANORGANICĂ

O privire critică asupra economiei energetice a hidrogenului. Acum circa 15 ani s-a ivit ideea de a introduce hidrogenul ca agent de suport şi de răspîndire a energiei, în locul curentului electric. Aceasta ar conduce la trei avantaje: posibilităţi superioare de înmagazinare, domenii mai largi de aplicare şi o reducere, în comparaţie cu motorina şi benzina de motoare, a poluării atmosferei. Ca surse primare de energie pentru producerea de hidrogen ar putea veni în consideraţie energia nucleară, gezificarea cărbunilor şi procedeele electrolitice. Energia solară nu are perspective în acest secol. În prezent, circa 80% din producţia mondială de hidrogen se obţine din petrol şi gaze naturale prin oxidare parţială, reacţie cu vapori de apă (steam reforming) sau prin procese de cracare. Procedeul tradiţional de gazificarea cărbunilor cu vapori de apă şi oxigen, deci tot o oxidare parţială, acoperă numai circa 15% din necesarul mondial. În timpul ultimului deceniu au fost concepute şi, în parte, aplicate nişte procese termodinamice ciclice, care, însă, prezintă însemnate complicaţii. La tehnica electrolizei apei există o serie de posibilităţi de dezvoltare. La baza conceptului economiei hidrogenului stă descoperirea că unele combinaţii intermetalice pot avea rol de depozit de hidrogen. Un exemplu îl prezintă $LaNi_5$ care poate forma hidrura $LaNi_5H_7$. În ultimii ani au fost efectuate diferite studii cu privire la comportarea termodinamică a unor asemenea hidruri, structura lor cristalină, cinetica acceptării şi cedării de hidrogen. Pentru folosirea lor drept carburanţi de autovehicule, prezintă importanţă conţinutul în hidrogen schimbabil şi densitatea energiei.

WICKE, E., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 1, ian. 1982, p. 41—52.

E.B.

Separarea hidroxidului de aluminiu din soluţii alcaline de aluminat prin carbonatare. Caracteristicile oxidului de aluminiu utilizat pentru producerea materialelor refractare depind în cea mai mare măsură de proprietăţile $Al(OH)_3$, obţinut din soluţii de aluminat. S-a cercetat procesul de precipitare prin carbonatare a $Al(OH)_3$ în vederea stabilirii unui regim tehnologic care să asigure obţinerea unor particule de $Al(OH)_3$, cu dimensiunile cuprinse între 0,3 şi 2μ. Pe baza analizelor granulometrice ale fracţiunilor de $Al(OH)_3$ rezultate, au fost deduse ecuaţiile care descriu procesul de formare a particulelor de $Al(OH)_3$ în soluţii şi s-a ajuns la concluzia că reglarea procesului de creştere a particulelor de precipitat se poate realiza variind durate de menţinere a produsului finit în reactorul de precipitare.

ŠULC, J, Chem. Prům, **33** (**57**) nr. 1, ian. 1982, p. 1—5.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Structura şi proprietăţile cauciucului întărit cu materiale termoplastice. În prezent s-au răspîndit în mod deosebit elastomerii modificaţi cu materiale termoplastice: cauciuc cu polistiren şi cu copolimeri ai stirenului, cauciuc cu policlorură de vinil şi cu poliolefine. Această răspîndire s-a datorat proprietăţilor deosebite ale acestor materiale, în care se combină elasticitatea cu rigiditatea, prin dispersarea particulelor de cauciuc în matricea substanţei termoplastice. Particulele de cauciuc imprimă elasticitatea, în special la viteze de ciocnire mari, în timp ce materialul termoplastic asigură rigiditatea polimerului. Natura bifazică a acestor materiale a fost evidenţiată prin măsurarea proprietăţilor dinamico—plastice şi mecanice în limite largi de temperatură.

HAAF, F., BREUER, H., ECHTE, A., SCHMITT, B.J. şi STABENOW, J., J. Scient. Ind. Res., **40**, nr. 10, oct. 1981, p. 659—679.

I.B.

MEDICAMENTE

Centella asiatica. După o parte generală descriind planta, proprietăţile medicamentului şi natura ingredienţilor triterpenici activi, se prezintă aspectele mai interesante ale clasificării fitochimice a principalilor compuşi liberi, excluzînd polimerii glucidici şi proteici, care sînt comuni pentru toate cormofitele, cu toate că în forme uşor diferite. În finalul articolului, se acordă o atenţie specială celor trei triterpene, care sînt ingredienţii activi specifici.

CASTELLANI, C., MARAI, A. şi VACCHI, P., Boll. Chim. Farm., **120**, nr. 10, oct. 1981, p. 570—605.

A.W.

Influenţa adăugării unor agenţi de stabilizare coloidali la o suspensie asupra proprietăţilor reologice. S-a studiat efectul adăugării unor agenţi de stabilizare coloidali (dioxid de siliciu precipitat, silicat de Al—Mg) la o suspensie de carboximetilceluloză conţinînd sirop de zaharoză şi guaiacol-acetilsalicilat (Guacetisal), ca ingredient activ. Parametrii reologici ai formulărilor obţinute au fost controlaţi în cursul unor studii accelerate de stabilitate. Diferenţele dintre comportările reologice au permis selectarea formulării ce urmează a fi utilizată în studiile aprofundate ale stabilităţii în condiţii normale. Procedeul pare a fi selectiv şi util pentru fundamentarea raţională a unor astfel de investigaţii.

DONDI, G. şi ZANOTTI-GEROSA, A., Boll. Chim. Farm., 120, nr. 10 oct. 1981, p. 606—617.

A.W.

Cu privire la folosirea SiO_2 amorf ca suport pentru medicamente. 3. Stabilitatea acidului acetilsalicilic (AAS) în suspensii de bioxid de siliciu. Preparate de bioxid de siliciu amorf, datorită suprafeţei specifice mari, sînt adecvate ca suport de materiale întrucît permit o repartizare uniformă a unor substanţe active în doze mici. La depunerea molecular—dispersă a substanţei pe suprafaţa suportului intervine un contact intensiv al medicamentului cu grupele funcţionale de pe suprafaţa suportului. Pentru lămurirea unor influenţe posibile ale bioxidului de siliciu amorf asupra stabilităţii unor medicamente sensibile la hidroliză s-a ales ca model acidul acetilsalicilic. În timp ce acidul acetilsalicilic în stare cristalină hidrolizează la umidităţi de depozitare mai mari, în soluţii apoase se produce repede o scindare în acid acetic şi acid salicilic. Etapele de reacţie, dependente de *p*H, care au loc la hidroliză pot fi descrise cinetic ca fiind de ordinul pseudo-unu. În solvenţi organici, hidroliza depinde în esenţă de conţinutul de apă şi polaritate. Pentru cercetarea stabilităţii acidului acetilsalicilic în suspensii de bioxid de siliciu s-au folosit două preparate de SiO_2 poros, cu proprietăţi asemănătoare de sorbţie şi cu structuri similare de pori, dar, ca urmare a preparării pe căi diferite, au impurităţi diferite. Suspensiile au fost în diclormetan, cît şi în etanol. S-a constatat că atît în solvenţi nepolari, cum este, 1,2-diclormetanul, în care are loc o legare puternică a acidului acetilsalicilic de SiO_2, cît şi în dispersii etanolice, care au o slabă capacitate de sorbţie pentru acidul acetilsalicilic, impurităţi alcaline conţinute în bioxidul de siliciu amorf accelerează hidroliza acidului acetilsalicilic. Aceasta este valabil atît pentru suspensii în care, prin concurenţă, legarea de materialul—suport este împiedicată, cît şi pentru acele suspensii în care acidul acetilsalicilic se găseşte molecular, ca sorbat pe materialul—suport.

KERSTIENS, B. şi RUPPRECHT, H., Pharm. Ind., **43**, nr. 10, oct. 1981, p. 1029—1031.

E.B.

Influenţa umidităţii atmosferice asupra eliberării medicamentului din capsule de gelatină tare în vitro. Din cercetări fizico-chimice, precum şi din măsurători diferenţial-higro-calorimetrice proprii rezultă că în gelatină, apa se găseşte sub cel puţin două forme: apa legată de catenele proteinelor şi, la un conţinut mai mare (30—40%), sub formă de aşa-numita apă „liberă". Deoarece în peretele capsulelor apa se găseşte cu atmosfera într-un echilibru dinamic, a fost cercetată influenţa umidităţii atmosferei asupra difuziunii conţinutului capsulelor în pereţii capsulelor şi asupra eliberării medicamentului din capsule de gelatină tare, in vitro. Pentru aceasta, capsule de gelatină tare au fost depozitate la diferite umidităţi atmosferice. Capsule depozitate într-o umiditate atmosferică relativ ridicată au conţinut apă „liberă". Medicamente hidrofile sînt dizolvate de această apă şi difuzează în gelatină, pe cînd cele lipofile sînt insolubile în gelatină. Eliberarea medicamentului din capsule de gelatină tare este condiţionată de condiţiile de depozitare, respectiv de umiditatea atmosferică relativă. Ea nu este însă influenţată esenţial de durata de dizolvare a întregii capsule de gelatină, adică o eventuală difuziune a medicamentului în pereţii capsulei nu influenţează mult viteza de dizolvare.

BREMECKER, K.-D. şi LIST, P.H., Pharm. Ind., 43, nr. 10, oct. 1981, p. 1026—1028.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Folosirea unor deşeuri de polietilentereftalat la fabricarea unor răşini alchidice. La fabricarea unor fibre şi folii de polietilentereftalat (PET) rezultă o cantitate mare de deşeuri. Transformarea unor asemenea deşeuri în răşini sintetice prezintă aspecte economic favorabile. La sinteză, PET poate fi folosit direct, fără a prealabilă glicoliză, dacă temperatura de reacţie este mai mare decît punctul de topire a PET. Lucrarea se ocupă cu influenţa compoziţiei materiilor prime şi a procedeului de sinteză asupra proprietăţilor peliculogene ale răşinilor alchidice obţinute din PET. În această sinteză, PET înlocuieşte parţial anhidrida ftalică AF. Materiile prime sînt: ulei de in, ulei de rapiţă, anhidridă ftalică, ulei de tal distilat, glicerină, pentaeritrită, cît şi deşeuri de PET granulate. Procedeul de sinteză cuprinde trei etape: esterificarea uleiurilor cu glicerină şi pentaeritrită la 250°C cu adaos de PbO pînă la realizarea solubilităţii monogliceridelor în metanol (1:3); dizolvarea şi alcooliza PET cu monogliceride la 250°C; introducerea de anhidridă ftalică şi policondensare la 200—225°C cu micşorarea în etape a presiunii. Au fost studiate proprietăţile răşinilor şi acoperirilor la diferite raporturi AF/PET şi la diferite excese de grupe OH.

SNIEZKO, A.,, PENCZEK, P., OSTRYSZ, R. şi SWIERZ-MOTYSIA, B. Farbe Lack, 87, nr. 12, dec. 1981, p. 1014—1016.

E.B.

Economicitatea carbonaţilor de calciu precipitaţi în vopsele de dispersie. Carbonaţii de calciu cu structură cristalină definită şi granulometrie anumită sînt folosiţi de circa 20 de ani în vopsele, în special în vopsele de dispersie, ca materiale de umplutură funcţionale. Articolul reprezintă o contribuţie la evaluarea carbonaţilor de calciu precipitaţi, în condiţiile actuale ale pieţei (vara 1981) pentru a se arăta că şi în prezent este posibilă o folosire economică a acestor carbonaţi. Autorii au tras concluziile pe baza unor sisteme cercetate, concluzii care sînt însă valabile pentru toate sistemele de vopsele de dispersie. Au fost folosiţi carbonat de calciu precipitat (CCP), carbonat de calciu natural (CCN) şi carbonat de calciu natural cu o valoare centrală de 5 μm din curba granulometrică (CCN 5). Pornind de la o vopsea de dispersie cu o extrem de mare concentraţie volum—pigment (CVP), de 90%, s-a scăzut gradat CVP-ul prin adăugarea unei dispersii de stiren/acrilat şi agenţi peliculogeni. Drept comparaţie a fost cercetat un amestec de CCP şi CCN 5, în raport de 15:25, faţă de un CCN 5 fără adaos de CCP. Cercetări ulterioare au fost efectuate cu un CVP de 82%. Pentru o evaluare mai exactă a economicităţii a fost substituit parţial TiO_2 în vopselele de dispersie. Autorii au ajuns la concluzia că folosirea carbonatului de calciu precipitat conduce la sisteme economice, au calităţi optice, mecanice şi reologice, calităţi care, fără carbonat de calciu precipitat, pot fi realizate numai cu cheltuieli mai mari.

JÜLICH, G. şi THIEME, Chr., Farbe Lack, 88, nr. 1, ian. 1982, p. 13—19.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Cercetări cu privire la obţinerea unor distilate pretratate hidrocatalitic în locul unor produse de piroliză. Lucrarea reprezintă un studiu al motorinelor atmosferice obţinute prin descompunerea distilativă a petrolurilor prin tratament hidrocatalitic. Motorinele atmosferice conţin circa 12% masice de benzene şi 16% masice de atomatice bi- şi oligociclice, din care numai o mică parte folosesc la obţinerea de olefine, în special de etilenă. Prin tratarea hidrocatalitică, din aromatice bi- şi oligociclice, rezultă nu numai izoparafine. naftene mono- şi biclice, dar şi naftene oligociclice, alchilbenzene şi cicloalchenoaromatice cu structură de indan şi tetralină. Autorii au efectuat studiul lor pe motorine atmosferice desaromatizate, pretratarea făcîndu-se hidrocatalitic cu sisteme catalitice formate din oxizi şi sulfuri de nichel, cobalt, wolfram şi molibden, cele mai bune rezultate obţinîndu-se cu un catalizator ce conţine componentele foarte active de hidrorafinare $NiO\text{-}WO_3\text{-}Al_2O_3\text{—}SiO_2$. Randamentele de produse de piroliză depind de conţinutul de aromatice din motorinele atmosferice. Gradul de hidrocracare depinde puternic de presiunea din sistem. Cu sistemul catalitic menţionat (catalizator Leuna 3078) obţinerea de produse calitativ valoroase, care să înlocuiască produsele de piroliză, este posibilă la presiuni $\geq$ 10 MPa.

BECKER, K., GÜNSCHEL, H., GROSSMANN, M., JOHN, H. H., NOWAK, S. şi ZIMMERMANN, G., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 11, noiem. 1981, p. 556—559.

E.B.

Studiu de laborator al stabilităţii dinamice a adaosurilor de polimeri. Pentru recuperarea avansată a ţiţeiurilor din zăcăminte se folosesc adaosuri de polimeri, care, la trecerea prin medii poroase, se deformează, datorită interacţiunii a trei fenomene principale: dispersia, adsorbţia/reţinerea şi curgerea vîscoasă. Dacă adaosurile nu sînt bine selecţionate şi dozate, influenţa acestor trei factori poate micşora sau chiar anula eficacitatea lor. Pentru determinarea stabilităţii dinamice a adaosurilor de polimeri au fost efectuate experienţe de înnecare a unor pachete de umplutură din nisip şi din roci calcaroase. Pentru testele de dislocare şi pentru prepararea soluţiilor de polimeri a fost folosită apă cu conţinut ridicat de săruri, 100 g/l. La fiecare experienţă au fost înregistrate profilele de concentraţii şi de viscozitate, comparrea diferitelor profile furnizînd indicaţii asupra fracţiunii de polimer care, prin injectare în soluţie, nu afectează viscozitatea.

DIETZEL, H.J. şi PUSCH, G., Erdoel-Erdgas Z. 98, nr. 1, ian. 1982, p. 28—32

I.B.

Mărirea gradului de folosire a uleiurilor sintetice. Uleiurile sintetice obţinute din polialfaolefine se folosesc pe scară tot mai largă la automobile şi în industrie, şi în special în industria aerospaţială. În prezent, motoarele, şi în general maşinile, se operează la sarcini şi la viteze tot mai mari, ceea ce duce la temperaturi de regim ridicate, astfel încît uleiurile destinate ungerii acestor cuple sînt puternic solicitate din punct de vedere mecanic şi termochimic. S-a constatat că, deşi uleiurile sintetice pe bază de poliolefine sînt de 4—5 ori mai scumpe decît uleiurile minerale convenţionale, folosirea lor este totuşi rentabilă, datorită performanţelor lor deosebite. Sînt prezentate proprietăţile principale ale acestor uleiuri şi se subliniază faprul că producţia acestora va creşte în perioada 1980—1990 cu circa 12% pe an.

CAMPEN, M., KENDRICK, D.F. şi MARKIN, A.D., Hydroc. Process, 61, nr. 2, febr. 1982, p. 75—82.

I.B.

Protecţia catodică a rezervoarelor de oţel îngropate în pămînt. Autorul a stabilit prin experienţe de modelare în laborator că, din punctul de vedere al protecţiei catodice, cel mai avantajos este ca stratul de sol de deasupra, rezervoarelor să aibă grosimea mai mare decît 1,2 ori raza să se utilizeze rezervoare cu raportul dintre lungime şi rază cuprins între 4 şi 6 şi ca distanţa dintre rezervoare să fie cuprinsă între 1,3 şi 1,5 ori raza lor. În cazul cînd aceste condiţii nu pot fi asigurate, protecţia catodică nu poate fi soluţionată decît utilizînd mai mulţi anozi decît numărul lor optim, ceea ce măreşte cheltuielile de construcţie. Distanţa anozilor de la suprafaţa rezervorului nu poate fi mai mică decît de 2,5 ori raza rezervorului. În cazul amplasării mai apropiate a anodului, suprafaţa protejabilă printr-un singur anod scade mult, iar pentru asigurarea protecţiei numărul necesar de anozi depăşeşte pe cel optim. Amplasarea la o distanţă mai mare decît cea indicată nu îmbunătăţeşte simţitor repartiţia de curent, mărind în schimb pericolul de curenţi vagabonzi şi necesarul de energie al protecţiei. Protecţia unui rezervor prevăzut cu un strat acoperitor corespunzător poate fi soluţionată cu un singur anod. În scopul reducerii rezistenţei electrice a sistemului se poate mări numărul de anozi, dar chiar pentru protecţia unui parc mai mare de rezervoare sînt suficienţi cinci anozi amplasaţi în mod corespunzător.

HORVÁTH, M., Korroziós Figyelö, 21, nr. 6, 1981, p. 127—133.

A.W.

COROZIUNE

Concepţii de modelare a procesului de iniţiere a coroziunii pătrunse. Se descrie modelarea procesului de iniţiere a coroziunii pătrunse. Anionii care declanşează procesul de coroziune sînt adsorbiţi pe stratul de pasivare, unde favorizează protonizarea ionilor de oxigen, respectiv de hidroxid cu formare de apă. Aceasta duce la o uşurare a ieşirii ionilor de metal din reţeaua de oxid respectiv de hidroxid în soluţia de electrolit. Mecanismul propus poate explica atît degradarea uniformă a stratului protector, cît şi degradarea local accelerată a acestuia. Coroziunea pătrunsă apare de preferinţă în punctele în care stratul de pasivare este deranjat.

WORCH, H. RAHNER, D. şi FORKER, W., Korrosion 13, nr. 1, 1982. p. 17—23,

A.W.

Avarii prin coroziune cauzate de soluţii de rodanură de amoniu, pe agitatoarele cu pale din oţel anticorosiv şi antiacid. Cazuri de avarii prin coroziune, cît şi încercări de coroziune în laborator au arătat că, în anumite condiţii, ionii rodanură sînt comparabili cu ionii clorură în ceea ce priveşte acţiunea lor de distrugere a pasivităţii, în soluţii slab acide de NH_4SCN, faţă de oţeluri austenitice rezistente la rugină şi acizi; drept consecinţă, ionii de rodanură pot provoca coroziune pătrunsă.

FRÖMBERG, M., Korrosion, 13, nr. 1, 1982. p. 53—56.

A.W

Instalaţii plutitoare de producţie pentru obţinerea unor materii prime din mare. La începutul anilor '80, în Germania Federală s-au obţinut 20—25% din ţiţei şi circa 10% din producţia de gaze din zăcăminte marine. Asemenea zăcăminte se găsesc în general la adâncimi de circa 200 m. Numai puţine zăcăminte se găsesc la adîncimi mai mari. Dar şi coastele Australiei, Statelor Unite ale Americii şi Canadei dispun de zăcăminte de ţiţei şi gaze la adîncimi mai mari. De asemenea, de cîţiva ani, deosebit interes prezintă şi zăcămintele de cupru, nichel, mangan şi zinc din fundul mărilor şi oceanelor. În articol se discută aspecte tehnologice pentru obţinerea ţiţeiului şi gazelor din zăcăminte aproape de ţărm. De asemenea se prezintă o serie de probleme legate de platforme marine folosite la obţinerea de ţiţei şi gaze.

AMANN, H., Chem.-Ing-Tech., 53, nr. 11, noiem. 1981, p. 864—869.

E.B.

Posibilităţile de aplicare a tehnicii de infrateleviziune pentru studiul problemelor de coroziune. I. II. III. Se expune principiul de funcţionare a dispozitivului „AGA Thermovision 750", şi se tratează posibilităţile de utilizare a lui în acele cazuri de coroziune, cînd procesul studiat produce modificări ale temperaturii suprafeţei. Metoda furnizează informaţii valoroase asupra distribuţiei căldurii. Aplicaţiile sînt ilustrate prin figuri. Apoi se trec în revistă posibilităţile de aplicare a metodei şi se descrie o metodă de evaluare. Treptele de evaluare sînt computerizate şi demonstrate prin figuri. Un densitometru de fabricaţie Zeiss a fost automatizat pentru evaluarea valorilor. Se descrie modul de funcţionare a dispozitivului.

KELEMEN, L., PÁLFY-VINCZE, ZS. şi JUHÁSZ-VIRÁGH K. (I); KÁLMÁN, E., KOVÁCS. P., SZIJJ, E. şi VÖRÖS, E. (II); HAKLIK, L., KOVÁCS, P. şi VIRÁGH, T. (III), Korrózios Figyelő,, 21, nr. 6, 1981, p. 133—142.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Sisteme de epurare a aerului rezidual pentru instalaţii termice de oxidare a apelor reziduale. 1. Se compară diferite procedee (umed, uscat, cvasiuscat) pentru epurarea gazelor reziduale de la instalaţii termice de oxidare a apelor reziduale. Se confruntă avantajele şi dezavantajele diverselor procedee. Se compară cheltuielile de investiţie şi de exploatare şi se descriu factorii care influenţează aceste cheltuieli. În continuare, se arată posibilităţile de reducere a acestor cheltuieli, cu menţinerea aceluiaşi grad al eficacităţii de epurare.

JAEGER, H.P. şi GUJER, U., Z. Chem. Ind. 105, (XXXIV), nr. 2, 1982, p. 97—100.

A.W.

Eliminarea fumului şi a coroziunii la arderea combustibililor de furnale. Sînt prezentaţi aditivii, care, adăugaţi combustibililor, limitează emisiile poluante de fum, coroziunea la temperaturi ridicate provocată de impurităţile metalice din combustibil şi coroziunea la temperaturi scăzute datorită prezenţei sulfului. Multe din aceste dezavantaje pot fi evitate şi prin mărirea temperaturii gazelor arse sau prin reducerea conţinutului de trioxid de sulf din gaze, ceea ce conduce însă la micşorarea eficienţei termice a combustiei. De aceea se preferă adăugarea de aditivi şi se analizează modul de acţiune a acestora şi posibilităţile practice de aditivare.

SUNAVALA, P.D. şi MARATHE, A.B., J. Scient. Ind. Res., 40, nr. 10, oct. 1981, p. 634—643.

I.B.

PROTECŢIA MUNCII

„Cellosolve" — inflamabilitatea şi măsuri de securitate. O clasă de solvenţi industriali cu o largă utilizare o constituie eterii etilenglicolului denumiţi în comerţ „Cellosolve" şi care servesc în special ca solvenţi în producţia de lacuri, vopsele, răşini naturale şi sintetice, parfumuri şi produse farmaceutice. În articol se descrie determinarea limitelor de inflamabilitate ale metil-şi etilcellosolvei în amestec cu aerul, la presiunea atmosferică şi la temperaturi de pînă la 250°C. Se prezintă de asemenea diagramele de inflamabilitate ale sistemului solvent/oxigen/azot la 100°C şi presiunea atmosferică. Se dau indicaţii privind depozitarea şi tratamentele acestor solvenţi în cursul utilizărilor lor în industria chimico-farmaceutică..

FIUMARA, A., AVELLA, F. şi MARAI, A., Boll. Chim. Farm., 120, nr. 10, oct. 1981, p. 563—569.

A.W.

DIVERSE

Cercetări privind determinarea eficacității mușețelului la oameni. Cu ajutorul fluvografiei (măsurarea conductivității termice a pielei, mărime proporțională cu irigația sangvină a pielei) s-a determinat eficacitatea unui extract de mușețel la zece persoane care s-au oferit voluntar pentru aceste teste. Curbele fluvografice au arătat după aplicarea extractului de mușețel diluat 1:5, de 35°C, la toate cele zece persoane testate, drept efect final, o micșorare în medie cu 60% a irigației sangvine a pielei. Prin metoda măsurării transcutane a oxigenului, s-a putut pune în evidență, în mod experimental, la trei persoane, că extractul de mușețel cercetat a determinat o scădere a PO_2 (presiunea parțială a oxigenului), în bună corelație cu micșorarea irigației sangvine a pielei. În modul acesta, curbele fluvografice și de oxigen au demonstrat partea hemodinamică a acțiunii antiinflamatorii a mușețelului.

SORKIN, B., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **108** (55), nr. 1, 14 ian. 1982, p. 9—10

A.W.

Programul PKAS — un nou algoritm de calcul al constantelor de protonare succesivă. Este descris un nou algoritm, care permite determinarea simultană a constantelor de protonare succesivă pe baza datelor de echilibru potențiometric. Prin analize numerice, algoritmul propus a condus la minimizarea diferențelor dintre valorile de *p*H calculate și cele determinate experimental. Programul PKAS, elaborat în limbaj Fortran IV, a fost verificat pe o serie de 30 de liganzi. Este descris în amănunțime algoritmul și programul și sînt prezentate exemple de calcul, care indică gradul mare de precizie a metodei propuse.

MOTEKAITIS, R.J. și MARTELL, A.E., Can. J. Chem., **60**, nr. 2, 15 ian. 1982, p. 168—173.

I.B.

Obținerea de combustibil pentru centrale energetice din nămoluri de la ape reziduale. Sînt descrise procedee care permit o deshidratare mecanică înaintată a nămolurilor provenite de la ape reziduale și o valorificare superioară a solidelor din nămoluri în ceea ce privește căldura specifică, pentru procese de ardere. Datorită conținutului ridicat de apă, nămolurile de la ape reziduale reprezintă sisteme sărace în energie. În ultimii cinci ani, BASF AG a efectuat lucrări de dezvoltare cu privire la îngroșarea și deshidratarea unor asemenea nămoluri. Tratarea nămolurilor se face prin îngroșare statică, condiționare cu agenți de deshidratare anorganici, deshidratare în filtre-prese cu camere și ardere în cuptoare cu pat fluidizat. Variantele procedeului după care, în instalațiile de decantare BASF, se obțin două tipuri de turte de filtrare se numesc „procedee Carbo-Sed", deoarece, în fiecare caz se adaugă praf fin de cărbune, pentru a ușura filtrarea, și un agent de floculare organic (mărci Sedipur). Cu aceste procedee, nămolurile de decantare a apelor reziduale pot fi îndepărtate prin ardere sau transformate într-un combustibil pentru centrale energetice, deci valorificate. În cazul din urmă, cantitatea mai mare de praf de cărbune este folosit în două scopuri: ca agent auxiliar de filtrare, la deshidratare, și apoi drept combustibil într-o centrală energetică. Datorită însemnătății economice a cazului de valorificare, procedeul respectiv are mari perspective de aplicare. Sînt efectuate încercări pe scară industrială pentru obținerea de turte de filtrare într-o formă adecvată pentru centrale energetice și arderea lor în cazanele centralelor. Rezultatele obținute sînt satisfăcătoare.

SANDER, B. și LAUER, H., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 2, febr. 1982, p. 95—101.

E.B.

Influența unor adaosuri de componente cu conținut de oxigen asupra oxidării cu flacără rece a *n*-heptanului cu referire specială la influența eterului metil-*terț*.-butilic. Cercetări cu privire la oxidarea cu flacără rece a *n*-heptanului, în fază gazoasă, cu aer, în condiții dinamice, au arătat că reacția poate fi urmărită cu bună reproductibilitate cu privire la consumul de oxigen, poziția zonei de reacție în tubul reactor și intensitatea flăcării reci. Ținînd seamă de importanța crescîndă a introducerii unor adaosuri cu conținut de oxigen în vederea intensificării antidetonanței carburanților s-a urmărit oxidarea *n*-heptanului în prezență de eter metil-*terț*.-butilic, cît și de eter dietilic pentru a stabili influența acestor adaosuri asupra parametrilor menționați. Experiențele au arătat că în cazul eterilor ca adaosuri la carburanți, numai eterii cu masă moleculară mai mare și structura ramificată intensifică antidetonanța, pe cînd cei cu masă moleculară mică și neramificați au acțiune negativă. Se pare că în condițiile reacției, eterul metil-*terț*.-butilic se descompune în izobutenă și metanol. Dacă din date termodinamice se calculează constantele de echilibru pentru descompunerea diferiților eteri în alcool și olefină, se poate recunoaște o corelație între tendința de descompunere și acțiunea antidetonantă.

PIEPER K. H., FEDTKE, M. și WELKER, J., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 1, ian. 1982, p. 33—36.

E.B

Indicatori tehnico-economici '80

Urmare din numărul 5

7. *ACIDUL FORMIC*

Procedeul Leonard

Acest procedeu continuu constă din obținerea unui acid formic de înaltă puritate din oxid de carbon impur și apă. În fapt, oxidul de carbon impur sau diluat reacționează cu alcoolul metilic pentru obținerea formiatului de metil în prezență de catalizatori. Acesta din urmă este hidrolizat catalitic la acid formic și metanol care sînt separate prin distilare. Metanolul rezultat este reciclat.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid formic 100% sînt următoarele:

— metanol, kg 40
— aburi, t 6,5
— apă de răcire, m³ 370
— energie electrică, kWh 132

În ceea ce privește consumul de carbon, acesta depinde de calitatea gazelor, autorii procedeului susținînd că, oricum randamentele sînt ridicate.

Procedeul este nou și în luna octombrie 1981 a fost pusă în funcțiune în Finlanda prima instalație de acid formic cu o capacitate de producție de 20 000 t/an.

Procedeul Halcon

Acest procedeu permite, ca și cel anterior descris, obținerea acidului formic din oxid de carbon și apă, ca materii prime putînd fi folosite amestecuri de gaze conținînd oxid de carbon de diferite concentrații.

Gazele conținînd oxid de carbon sînt uscate și apoi trecute printr-un grup de reactoare în două trepte ce funcționează la presiuni ridicate. Dacă în masa de gaze disponibile concentrația de bioxid de carbon este mare, poate fi utilizată o singură treaptă de reacție, la presiuni mai reduse. În reactor oxidul de carbon intră în contact cu metanolul în prezența unui catalizator, cu formare de formiat de metil. Formiatul de metil este concentrat și apoi hidrolizat cu formare de acid formic și metanol care se separă prin distilare. Metanolul este reintrodus în circuit.

Consumurile specifice de materii prime, utilități și manoperă pe tona de acid formic sînt următoarele:

Oxid de carbon (97% CO), nm³	660
Subproduse, gaze reziduale la presiune ridicată (75% CO), nm³	67
— aburi de 18 at., t	4,5
— aburi de 7 at, t	2,5
— apă de răcire, m³	600
— energie electrică, kWh	130
— apă de proces, m³	0,6
— condens recuperat, m³	(6,3)
— operatori, oameni/schimb	2
— maistru, om/schimb	1
— șef de instalație, om	1

8. *ACIDUL OXALIC*

Procedeul Mitsubishi

Acest procedeu permite obținerea acidului oxalic printr-un proces continuu de oxidare a etilenglicolului cu oxigen. Procesul decurge într-o singură fază și are o mare productivitate. Reacția decurge într-un amestec de etilenglicol și un mediu de oxidare conținînd oxigen gaz. După terminarea reacției cristalelor de oxid oxalic brut sînt precipitate prin răcirea masei de reacție. Acidul oxalic pur se obține prin recristalizarea acidului oxalic brut.

Autorii procedeului susțin că acesta prezintă următoarele avantaje:

— instalația este foarte compactă constînd dintr-o fază de oxidare și una de cristalizare, ambele în proces continuu;
— instalația fiind automatizată, manopera este redusă;
— consumul de utilități este mic întrucît procesul are loc la temperaturi și presiuni reduse;
— produsul finit este lipsit de impuritățile care apar în procedeele convenționale (calciu și sodiu) iar conținutul în fier, arsen și metale grele este foarte redus.
— întrucît reacția de oxidare decurge în condiții blînde procedeul nu prezintă pericol de explozie.

Procedeul Mitsubishi constă în oxidarea etilenglicolului în mediu catalitic la presiunea atmosferică în prezența oxigenului molecular. Pentru a se evita descompunerea acidului oxalic format, temperatura de lucru este de sub 130°C. Acidul oxalic brut este recristalizat, iar acidul oxalic pur rezultat (minim 99,5%) este uscat cu ajutorul unui curent de aer cald. Randamentul de transformare al etilenei este considerabil mai mare de 80% cît rezultă în procedeele convenționale care pornesc de la formiat.

Procedeul este aplicat industrial în Japonia într-o instalație cu o capacitate de producție de 12 000 t/an de peste un deceniu.

9. *ACIDUL FUMARIC*

Procedeul Lonza-Ftalital

Acest procedeu permite obținerea unui acid fumaric de uz alimentar prin izomerizarea acidului maleic recuperat din apele de spălare a gazelor reziduale de la fabricarea anhidridei ftalice. Acestea pot fi așa cum s-a arătat anterior valorificate prin deshidratare și pe linia obținerii anhidridei maleice.

Instalația de obținere a acidului fumaric, conform procedeului Lonza-Ftalital cuprinde trei părți: izomerizarea, purificarea acidului fumaric și uscarea cristalelor.

Reacția de izomerizare a soluțiilor de acid maleic are loc în proces discontinuu în reactoare, în care acestea sînt amestecate cu catalizator și încălzite la temperatura de 90°C. După terminarea reacției de izomerizare, șarja este răcită pentru a precipita acidul fumaric brut sub formă de cristale. Cristalele de acid fumaric brut sînt separate prin centrifugare și spălate. După spălare cristalele de acid fumaric sînt redizolvate, iar soluția rezultată este purificată cu cărbune activ. După separarea cărbunelui activ prin filtrare, soluția cu acid fumaric purificat este supusă cristalizării, cristalele rezultate fiind separate prin centrifugare și apoi uscate și însăcuite.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid fumaric sînt următoarele:

Acid maleic (în funcție de puritatea soluției), kg	1050—1250
Catalizator, kg	30
— Cărbune activ, kg	10
— Energie electrică, kWh	400
— Apă de răcire (Δt = 10°C), m³	200
— Apă demineralizată, m³	4
— Abur, t	3,5

Investiția specifică în prețuri europene 1980 la limita bateriei este de 400—600 $/t în funcție de mărimea instalației.

Pînă în prezent acest procedeu este industrializat în două instalații totalizînd o capacitate de producție de 18 000 t/an în Italia, într-o instalație cu o capacitate de producție de 4 000 t/an în R. F. Germania și într-o instalație de 3 000 t/an în Uniunea Sovietică.

10. *ACIDUL TEREFTALIC*

Procedeul Maruzen Oil

Acest procedeu permite obținerea acidului tereftalic de calitate superioară pentru esterificare directă, printr-o singură fază de oxidare selectivă, fără să necesite operații de purificare.

Procedeul constă din introducerea în reactorul de oxidare a unui amestec de paraxilen și acid acetic, de catalizator și de aer. Condițiile de lucru sînt astfel stabilite încît se evită formarea de subproduse care ar influența negativ calitatea fibrelor poliesterice pentru care este destinat acidul tereftalic.

După reacție, șlamul, conținînd catalizator, acid acetic și acid tereftalic sînt trimise la un cristalizator unde este supus unui post-tratament. Acidul tereftalic cristalizat este separat din masa de reacție care conține catalizatorul într-un separator. Cristalele de acid tereftalic astfel rezultate sînt spălate și uscate, pentru obținerea produsului acceptat de industria fibrelor poliesterice. Catalizatorul este recuperat și reciclat după o prealabilă regenerare. Consumul specific de ortoxilen pe tona de acid tereftalic este de 660 kg.

Procedeul este aplicat în Japonia de un deceniu într-o instalație cu o capacitate de producție de 110 000 t/an.

Procedeul Dynamit Nobel

Acest procedeu, mai nou, este destinat fabricației de acid tereftalic din paraxilen și metanol. El constituie de fapt o completare a procedeului Dynamit de fabricarea dimetiltereftalatului. Ca urmare, se obține într-o primă etapă dimetiltereftalatul brut, care, în loc să fie purificat este supus unei hidrolize cu apă la temperaturi între 250 și 280°C, urmată de separarea acidului tereftalic de apă și de metanol.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid tereftalic sînt următoarele:

– paraxilen,	kg 730
– metanol,	kg 50
– combustibil,	MJ 4200
– energie electrică,	kWh 520

Conform estimărilor efectuate de compania posesoare de licență, în prețuri 1981 în condițiile R. F. Germaniei, costul unei instalații de 150 000 t/an incluzînd stația de compresoare, unitatea pentru absorbția gazelor reziduale cu cărbune activ, sistemul de încălzire al reactoarelor cu ulei fierbinte și sistemul de regenerare al catalizatorului, este estimat la 141 mil. mărci din care 118 mil. reprezintă utilajele inclusiv engineeringul, 11 mil. montajul și 19 mil. mărci construcțiile.

Dacă se urmărește, așa cum afirmă compania posesoare de licență, obținerea unui acid tereftalic cu alte destinații decît fibrele, atît consumurile specifice cît și valoarea investiției pot fi reduse.

11. *ACETATUL DE VINIL*

Procedeul Bayer

Acest procedeu permite obținerea printr-un proces continuu în fază gazoasă a acetatului de vinil din etilenă, acid acetic și oxigen.

Procedeul constă din introducerea unui amestec de vapori de acid acetic, etilenă și oxigen într-un reactor tubular cu catalizator în pat fix. Catalizatorul, un metal nobil, fixat pe suport, asigură o selectivitate minimă de 92% pe toată perioada de utilizare. Compania deține mai multe tipuri de catalizatori, alegerea catalizatorului celui mai potrivit depinzînd de mărimea și amplasarea instalației. Principalul subprodus din reacție este bioxidul de carbon. Procesul fiind exoterm, căldura de reacție este valorificată sub formă de abur care este utilizat în faza de purificare a acetatului de vinil.

Din gazele rezultate din reactor, acetatul de vinil este recuperat prin condensare, urmată de spălarea gazelor într-un scruber. Etilena nereacționată este reciclată în reactor, după eliminarea prealabilă a bioxidului de carbon prin spălarea gazelor prin procedeul convențional cu o soluție de carbonat fierbinte. Acetatul de vinil brut este purificat prin distilare, operație în timpul căreia se separă și acidul acetic (care este reintrodus în reactor) apa, fracțiunile ușoare (în principal acetaldehida) și fracțiunile grele.

Procedeul fiind larg experimentat a fost în ultimii ani optimizat, asigurîndu-i-se totodată măsurile corespunzătoare pentru prevenirea coroziunii și a exploziilor.

Capacitatea totală a instalațiilor în funcțiune care folosesc acest procedeu depășește 1,5 mil. t/an acetat de vinil, mărimea instalațiilor variind între 15 000 și 160 000 t/an.

Acest procedeu este utilizat în numeroase instalații în S.U.A., R. F. Germania, Spania, Japonia, R. P. Chineză, în curs de construcție aflîndu-se noi instalații în Uniunea Sovietică, India, Taivan.

Procedeul Industrial Chemicals

Acest procedeu folosește ca și cel descris anterior un amestec de etilenă, acid acetic și oxigen și un catalizator în pat fix într-un reactor multitubular. În spațiul tubular catalizatorul, un metal nobil, este fixat pe un suport special pregătit.

Gazele rezultate din reactor sînt răcite și trec succesiv printr-un absorber și un scruber cu apă pentru separarea acetatului de vinil și a acidului acetic de etilena nereacționată și de celelalte produse de reacție în fază gazoasă.

Produsele colectate la baza absorberului și scruberului sînt trimise împreună la faza de purificare. Gazele care nu sînt reținute în scruber și care conțin etilena nereacționată, bioxid de carbon și aer, sînt comprimate și trimise în instalația de eliminare a bioxidului de carbon. Compresorul este acționat de aburul rezultat din preluarea căldurii de reacție din reactorul de acetat de vinil. Bioxidul de carbon este eliminat prin absorbție într-o soluție de carbonat de potasiu. După separarea bioxidului de carbon etilena este reintrodusă în circuit.

Instalația de distilare primară a acetatului de vinil brut constă dintr-o coloană, două stripere auxiliare care sînt cuplate cu un condensator și un vas de recepție. Pe la baza coloanei are loc separarea acidului acetic a apei și a impurităților grele ce sînt introduse într-un absorber unde sînt folosite ca absorbant și în continuare în instalația de rectificare a acidului acetic.

Produsele care se degajă pe la partea superioară a coloanei sînt condensate și separate într-un decantor într-un strat apos și un strat organic. Stratul organic, respectiv acetatul de vinil este parțial reintrodus în coloană ca reflux și parțial trimis la un turn de uscare pentru eliminarea apei. Stratul apos este trimis la coloanele de stripare de unde se evacuează cu un conținut de sub 10 p.p.m. acetat de vinil.

Acetatul de vinil deshidratat care se evacuează din turnul de uscare este trimis într-o coloană din care pe la partea superioară se separă acetaldehida și alte fracțiuni mai ușoare.

Produsele ce se evacuează pe la baza coloanei sînt trimise într-o altă coloană din care acetatul de vinil se evacuează pe la partea superioară, iar impuritățile mai grele, pe la baza acesteia. Acetatul de vinil rezultat este condensat și trimis în rezervorul de depozitare.

Randamentul în acetat de vinil prin procedeul descris este de minim 91%. Din proces rezultă 8% bioxid de carbon și 1% alte subproduse. Gradul de recuperare a etilenei și a acidului acetic nereacționat este de peste 99%.

Catalizatorul folosit are o durată de utilizare de minim doi ani. Autorii procedeului afirmă că în condițiile de lucru stabilite nu apar procese de coroziune iar instalația nu necesită aliaje cu totul deosebite pentru execuție.

Procedeul este folosit în S.U.A. într-o instalație cu o capacitate de producție de 270 000 t/an și în alta în Japonia cu o capacitate de 50 000 t/an.

M.L.

(continuare în nr. 7)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.P.A.C.—București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1-136—1-137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

a reliable business partner:

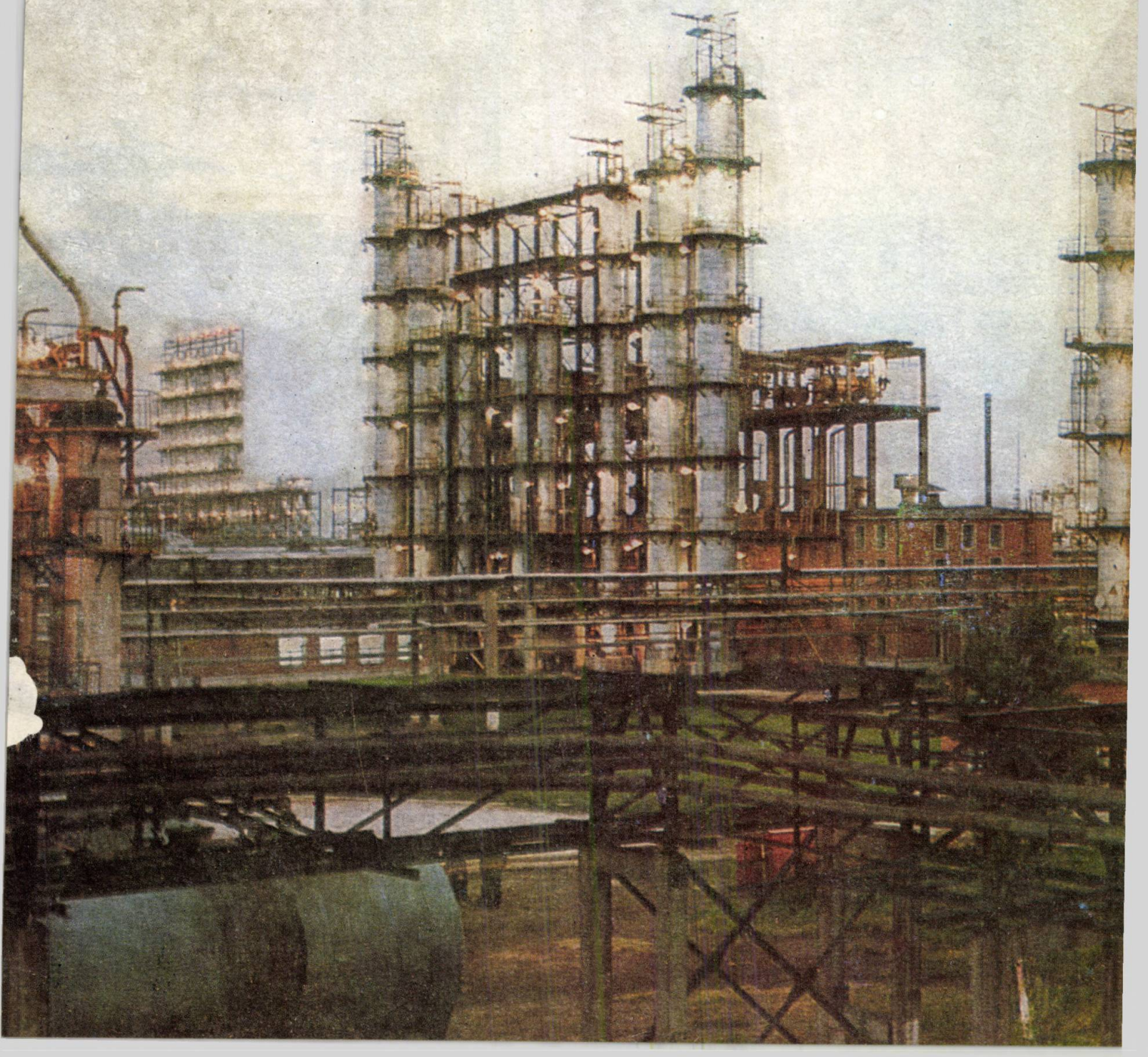
ROMANIAN CHEMISTRY

Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 100 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT

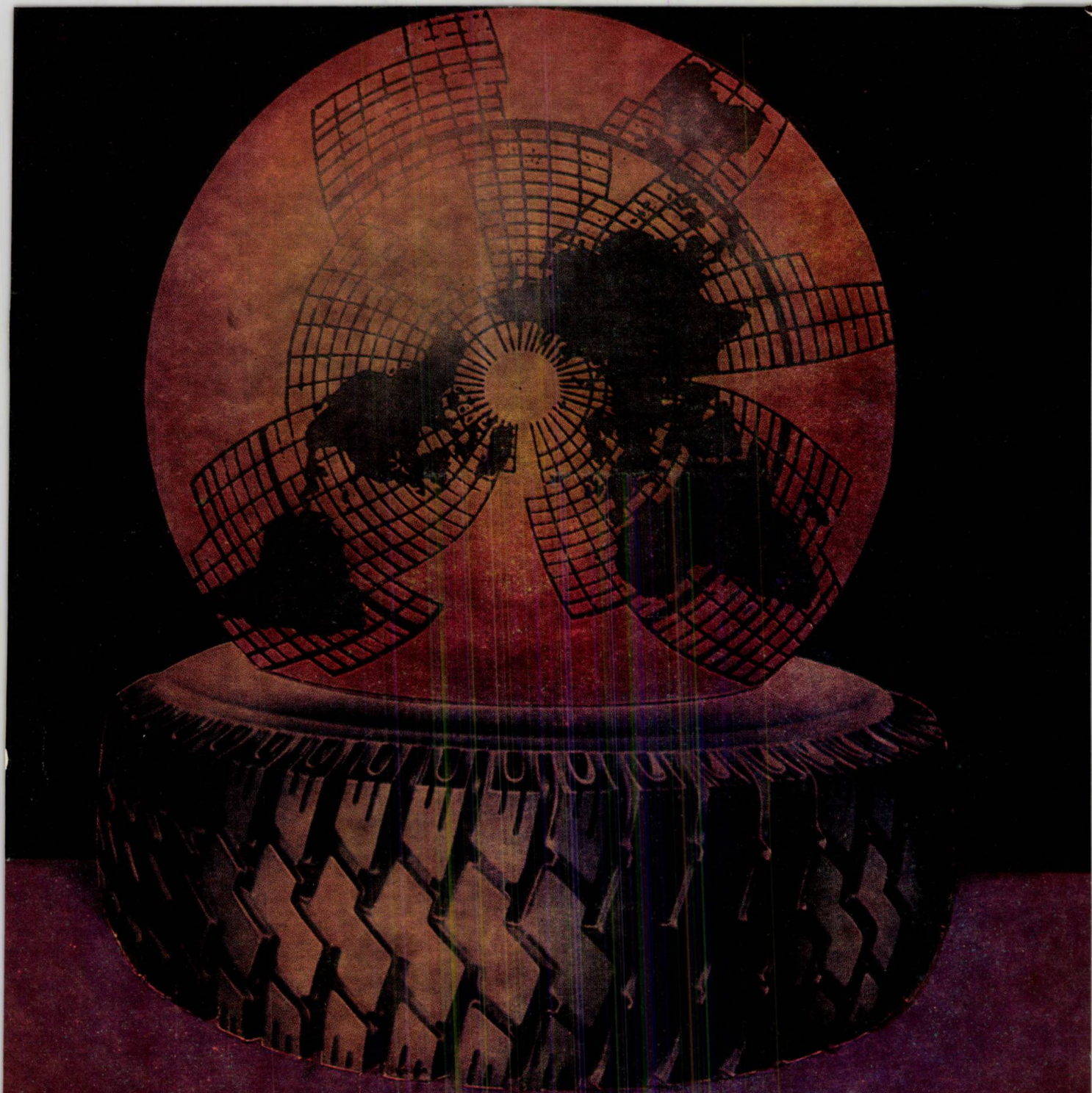


- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16.06.36. • Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1 — 74 • Cables: CHIMIMPORTEXPORT Bucharest — Romania



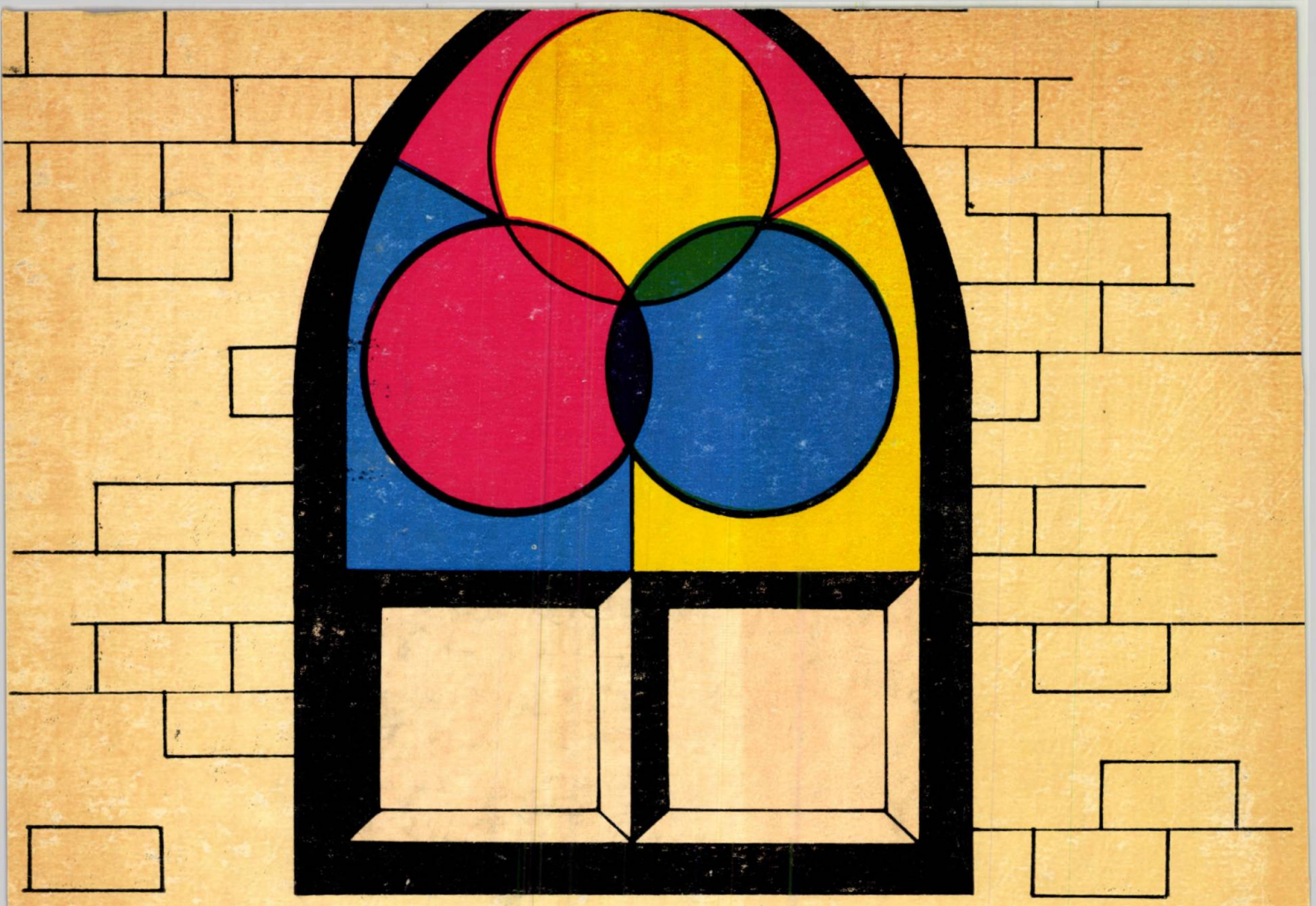
INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd: ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT — Bucharest